

Optische Eigenschaften photolumineszierender Mikro- und Nanostrukturen

Der Fakultät für Physik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte

DISSERTATION

von

Daniel Braam

geboren in Oberhausen

Tag der Disputation: 15.04.2016
Erstgutachter: Prof. Dr. Axel Lorke
Zweitgutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.*

(ALBERT EINSTEIN)

Zusammenfassung

In dieser Dissertation werden die optischen Eigenschaften photolumineszierender Mikro- und Nanostrukturen untersucht. Gemeinsam ist allen drei betrachteten Systemen, dass die spektrale Charakteristik der Lichtemission durch größenabhängigen Einschluss gegeben ist. Bei den Halbleiter-Nanopartikeln (NP) Cadmiumselenid (CdSe) und Silizium (Si) beruht der Effekt auf einem Quanteneinschluss der *Ladungsträger* im Nanopartikel-Kern, während die dielektrischen Polymer-Mikrokugeln als sphärische Resonatoren *Photonen* einschließen.

Mittels Mikro-Photolumineszenz-Spektroskopie (μ -PL) wird das Emissionsverhalten einzelner CdSe-NP betrachtet. Sie zeigen ein Blinken der Intensität, bei dem die PL trotz gleichmäßiger Anregung temporär einbricht. Eine Statistik der Länge der An- und Aus-Zeiten offenbart ein Potenzgesetz, welches sich über mehr als 6 Größenordnungen erstreckt. Spektral schwanken Emissionsenergie und Halbwertsbreite des NPs in der Zeit, was dem Einfluss eines einzelnen Elektrons in der Nähe des NPs zugeordnet werden kann. Dies wird von Simulationen weiter untermauert. Zudem wird eine davon unabhängige Blauverschiebung der Emissionswellenlänge in Anwesenheit von Sauerstoff gefunden, welche als Photooxidation gedeutet wird. Diese verkleinert effektiv den Kern und verstärkt das Einschlusspotential, wodurch die Emissionsenergie steigt.

Verschiedene Si-NP werden auf ihre exzitonische Struktur untersucht. Dazu wird der zeitliche Zerfall der PL betrachtet, welcher einen gestreckt exponentiellen Verlauf zeigt. Messungen an Einzel-Si-NPn offenbaren eine spektrale Halbwertsbreite von unter 10 meV, wodurch breit emittierende Ensemble-Spektren wellenlängenabhängig aufgeteilt und damit ihrer NP-Größe nach erforscht werden können. Kleinere Partikel zeigen eine schnellere Zerfallsrate, was dem stärkeren Quanteneinschluss zugeordnet werden kann. NP jeder Größe zeigen zudem eine sinkende Zerfallsrate mit fallender Temperatur, aus deren Verlauf auf die exzitonische Aufspaltung in helles und dunkles Exziton geschlossen werden kann. Eine Anpassung der Verläufe mit einem theoretischen Modell ermöglicht den Rückschluss auf die Hülle der NP und deren Absättigung, welche für den Einschluss verantwortlich ist. Es zeigt sich, dass eine Fluor-Sauerstoff-Hülle einen Si-NP-Kern besser absättigt als reiner Sauerstoff, wodurch hohe PL bis Raumtemperatur erreicht wird.

Speziell entwickelte Polymere mit einem leuchtenden Hauptstrang werden mittels Dampf-Diffusions-Methode zu sphärischen Mikrokavitäten geformt, welche aufgrund der hohen Polymer-Dielektrizitätszahl das angeregte Licht im Inneren einschließen. Dabei entstehen die *Whispering Gallery Modes* (WGMs), deren spektrale Positionen und Abstände abhängig vom Kugeldurchmesser sind, während deren Linienbreiten hauptsächlich durch Oberflächenrauigkeit und Absorption bestimmt werden. Ein Abrastern der Kugeln ermöglicht eine direkte Visualisierung des Moden-Umlaufweges. Die dreidimensionale Modenentartung wird aufgehoben, wenn die Kugelsymmetrie gebrochen wird, sodass die Resonanzen aufspalten. Dies wird durch lokale Oxidation verursacht, welche die Kugel in einen prolaten Ellipsoiden verzerrt. Ein Vergleich mit Simulationsrechnungen ermöglicht es, die Verformungen bis auf wenige Nanometer genau aufzulösen.

Abstract

This dissertation covers the optical properties of photoluminescent micro- and nanostructures. The three examined systems have in common that their spectral emission characteristics are governed by a size-dependent confinement. Concerning the semiconductor nanoparticles (NP) cadmium selenide (CdSe) and silicon (Si), the effect is based on the quantum confinement of *charge carriers* within the NP core. In contrast, dielectric polymer microspheres confine *photons* optically as spherical resonators.

Using micro photoluminescence spectroscopy (μ -PL), the emission characteristics of single CdSe NPs are investigated. They show intensity blinking, which means that the PL temporarily vanishes despite continuous illumination. Statistics of the on- and off-durations reveal power laws, extending over more than six orders of magnitude. Spectrally, the emission energy fluctuates in time, correlated with its linewidth. This can be attributed to a *single* electron in the vicinity of the NP, which is confirmed by simulations. An additional continuous blue shift is found under prolonged illumination in the presence of oxygen. It is interpreted as photo oxidation, which effectively reduces the core's diameter and, thus, increases the emission energy.

Various types of Si-NPs with different shell modifications are examined to gain insight into their excitonic structure. Their PL shows a stretched exponential time dependence, indicating a range of decay times. Single NP measurements exhibit a linewidth of less than 10 meV, enabling a spectral and therefore size separation of all Si NP ensembles into sub-ensembles. Smaller NPs display larger decay rates, consistent with a stronger confinement. Additionally, all NPs show decreasing decay rates with falling temperature. From the temperature dependence a splitting into a bright and a dark exciton can be deduced. A fit to a theoretical model leads to conclusions about the NP's shell and its dangling bonds, which influence the optical transitions. It is found that a fluoride functionalisation improves the optical properties of the NP, compared to a pure oxide shell.

Spherical microcavities are prepared from polymers, which possess a luminescent backbone. Due to the polymer's high dielectric constant, light gets trapped inside the sphere, generating *Whispering Gallery Modes* (WGMs). Their spectral position and spacing are dependent on the sphere's diameter, while their linewidth is mainly controlled by surface roughness and absorption. Mapping the sphere provides a visualisation of the modes' trajectories, for both horizontal and vertical modes. The azimuthal mode degeneracy is lifted by breaking the spherical symmetry. This is achieved by local oxidation of the sphere, distorting it into a prolate spheroid. Comparisons with simulations can narrow the deformation down to a few nanometers.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	3
2.1	Bandstrukturen	3
2.2	Photolumineszenz	5
2.3	Exzitonen	7
3	μ-Photolumineszenz-Aufbau	9
4	Cadmiumselenid-Nanopartikel	13
4.1	Bandstruktur	13
4.2	Quantenmechanischer Einschluss	16
4.3	Herstellung	19
4.4	Einzel-Nanopartikel-Spektroskopie und Blinken	22
4.5	Spektral aufgelöste Untersuchungen	32
4.6	Photooxidation	43
4.7	Induzierter Stark-Effekt	47
5	Silizium-Nanopartikel	51
5.1	Bandstruktur	51
5.2	Quantenmechanischer Einschluss	53
5.3	Herstellung	55
5.4	Zeitaufgelöste Messungen zur Lebensdauerbestimmung	58
5.5	Einzel-Nanopartikel-Spektroskopie und wellenlängenaufgelöste Größenselektion	61
5.6	Temperaturabhängigkeit	65
5.7	Modifiziertes Suemoto-Modell	74
6	Optischer Lichteinschluss in Polymer-Mikroresonatoren	83
6.1	Polymere	84
6.2	Herstellung der Polymer-Kugeln	86
6.3	Theorie der Whispering Gallery Modes	88
6.4	Experimentelle Whispering Gallery Modes	91

6.5	Visualisierung einzelner Moden	95
6.6	Aufhebung der azimuthalen Entartung	100
7	Zusammenfassung und Ausblick	109
8	Anhang	113
8.1	Basisvektoren	113
8.2	Kugelflächenfunktionen	113
8.3	Sphärische Vektor-Funktionen	114
8.4	Polymertabelle	115
8.5	Vereinfachungen	115
	Literatur	119
	Danksagung	135
	Erklärung	137

1 Einleitung

Die Nanotechnologie hat in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen. Dies liegt nicht nur an der Miniaturisierung von Computerchips, auch Nanopartikel rücken immer weiter in den Interessensfokus durch ihre nahezu unbegrenzten Anwendungsmöglichkeiten. Katalysatoren setzen auf das immense Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis von NPn [Bell03], wodurch diese effizient und kostengünstig eingesetzt werden können. Auch profitieren Brennstoffzellen von einer hohen Wasserstoff-Speicherdichte [Yamauchi09, Furukawa10], wodurch Brennstoffzellen-basierte Autos entweder leichter werden oder die Reichweite einer Tankfüllung verbessert wird. Zudem kann die Kratzfestigkeit von Lacken durch die Verwendung von NPn deutlich erhöht werden [Klein15], weshalb die Automobilindustrie viel Geld in die NP-Forschung steckt. Selbst Sonnencreme und Zahnpasta nutzen die Vorteile der leicht zu dispergierenden NP [Weir12], sodass die Nanotechnologie längst Einzug in den Alltag gefunden hat. Die Verkleinerung vom Volumenmaterial zum Nanopartikel bewirkt neben der offensichtlichen Oberflächenvergrößerung noch weitere Effekte, die quantenmechanischen Ursprungs sind. So existiert z.B. der sogenannte Quantenmechanische Einschluss, der ab einem Partikeldurchmesser von ca. 10 nm abwärts die Wechselwirkung von Elektron und Loch derart beeinflusst, dass sich die Rekombinationsenergie mit der Partikelgröße verändert. Dadurch können die optischen Eigenschaften allein mit dem Durchmesser eingestellt werden, ohne dass ein anderes Material benötigt wird. Die Ausnutzung dieses Größeneffektes wurde mittlerweile so perfektioniert, dass bereits heute Fernseher zu kaufen sind, deren Farbbild durch strahlende Nanopartikel einer Materialsorte erzeugt wird. Auch die Medizin profitiert von biologischen Markern, indem sich Nanopartikel mit einer speziellen Funktionalisierung an Krebszellen heften, welche dann mittels Photolumineszenz-Spektroskopie aufgespürt und entfernt werden können [Fang12].

Für die Entwicklung und Verbesserung solcher Produkte ist ein tiefes Verständnis der physikalischen Phänomene einzelner Nanopartikel notwendig. Die ersten beiden Hauptkapitel dieser Dissertation befassen sich diesbezüglich mit den optischen Eigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln. Im dritten Hauptkapitel werden ebenfalls Systeme untersucht, deren Emission sich mit der Größe ändert, doch das Einschlussprinzip ist rein optisch: Sphärische Mikrokavitäten schließen

das Licht im Inneren ein und zwingen es auf eine Kreisbahn, sodass sich Moden ausbilden und scharfe Emissionslinien erzeugt werden. Dieses Prinzip hat ein breites Anwendungsfeld, angefangen von Laserresonatoren [Liang10] bis hin zu Einzelnanopartikel-Sensoren [Zhu10]. Diese benötigen allerdings häufig komplexe Herstellungsverfahren, wobei die reinen Resonatoren noch mit zusätzlichen Leuchtzentren dotiert werden müssen, um überhaupt emittieren zu können. Die hier vorgestellten Systeme bestehen hingegen aus fluoreszierenden Polymeren, welche selbstständig Resonatorstrukturen ausbilden und damit das Potential besitzen, ein neues Gebiet der Resonatorentwicklung zu erschaffen. Die Untersuchung solcher Kugeln soll damit der dritte Themenblock dieser Dissertation sein.

Die vorliegende Dissertation ist folgendermaßen gegliedert:

- **Kapitel 2** beschreibt die theoretischen Grundlagen, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtig sind. Darunter fallen z.B. Bandstrukturen, Photolumineszenz und Exzitonen. Die Beschreibungen sind allgemein gehalten und werden für das tiefere Verständnis am Anfang der jeweiligen Kapitel durch speziellere Theorien ergänzt.
- **Kapitel 3** beinhaltet den verwendeten μ -PL-Versuchsaufbau, welcher für alle drei Hauptkapitel Verwendung findet.
- **Kapitel 4, 5 und 6** sind die drei Hauptkapitel, bestehend aus den Untersuchungen von Cadmiumselenid-Nanopartikeln, Silizium-Nanopartikeln und Polymer-Mikrokugeln, welche Whispering Gallery Modes ausbilden. Es werden alle relevanten Messungen und ihre Methoden dargestellt, erläutert und die gewonnenen Ergebnisse umfassend diskutiert.
- **Kapitel 7** fasst die Ergebnisse schließlich zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche nachfolgende Versuchsreihen.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Bandstrukturen

Nähern sich Atome oder Moleküle, um einen Festkörper zu bilden, überlappen sich die Elektronenhüllen der Orbitale immer weiter. Nach dem LCAO-Modell¹ entstehen aus zwei zuvor gleichartigen Wellenfunktionen die Linearkombinationen ψ_+ und ψ_- [Kittel06]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen sind unterschiedlich und sorgen bei ψ_+ bzw. ψ_- für eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Ladungsdichte an den Ionenrümpfen, sodass von bindenden und anti-bindenden Zuständen gesprochen wird. Diese besitzen unterschiedliche Energien und spalten damit auf. Aus N Atomen bilden sich so N -fach aufgespaltene Energieniveaus, sodass bei typischen $\sim 10^{23}$ Atomen im Festkörper von einem *Band* gesprochen wird.

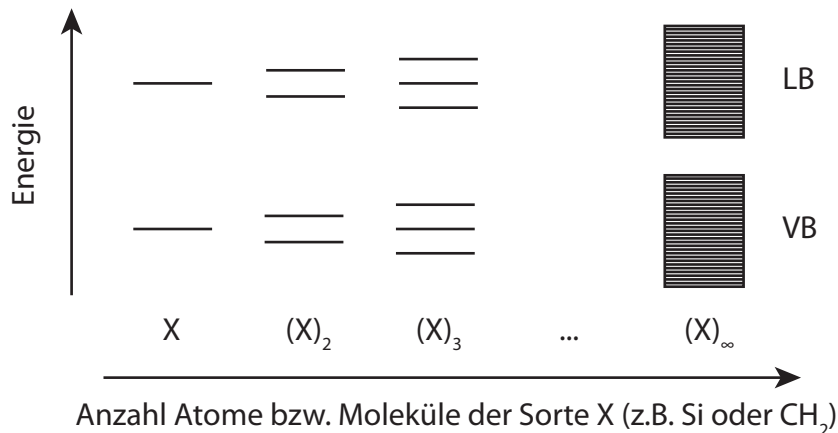


Abbildung 2.1: Entstehung der Bänder aus den Niveaus einzelner Atome bzw. Moleküle. Bei der Annäherung spalten die Niveaus auf, wobei die Anzahl der Niveaus linear mit der Menge der Moleküle steigt. Somit bilden diese bei genügend großer Zahl Bänder, welche die elektronische Struktur des Festkörpers bestimmen.

Die Größe der Aufspaltung und damit die Breite der Bänder richtet sich nach dem Überlapp der Wellenfunktionen, d.h. tiefer liegende Bänder sind weniger

¹engl. *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

stark ausgedehnt als äußere [Ibach09], wobei sich einzelne Bänder auch überlappen können. Diese Vorgehensweise gilt, wie in Abb. 2.1 angedeutet, sowohl für Atome als auch für Moleküle, sodass auch einige Polymere analog behandelt werden können [Duke88a, Duke88b, Duke88c]. Das ist natürlich ein vereinfachtes Modell, da die Polymerketten nicht kristallisieren, sondern sich ähnlich eines Knäuels zusammenwickeln und damit die Energien nicht dieselben wie im Festkörper sind. Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation betrachteten organischen Polymere ist dies aber eine hinreichende Näherung.

Die Elektronen innerhalb der Bänder müssen dabei der Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

mit dem periodischen Potential $V(\vec{r})$ der positiven Atomrümpfe genügen, sodass sie eine Energie E besitzen, welche innerhalb der Bänder liegen muss. Nach Bloch erfüllt das die Form einer laufenden, ebenen Welle

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.2)$$

mit dem Wellenvektor \vec{k} im reziproken Raum und dem Vorfaktor $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, welcher die gleiche Periodizität haben muss wie das Kristallgitter [Kittel06].

Die Energiebänder werden nun von unten nach oben (von energetisch niedrig aufsteigend) unter Beachtung des Pauli-Prinzips mit den zur Verfügung stehenden Elektronen aufgefüllt. Liegt das höchste besetzte Niveau bei $T = 0\text{ K}$ innerhalb eines Bandes, ist der Festkörper ein Metall. Endet dieses dagegen am Rand, sodass zwischen dem letzten vollbesetzten, dem *Valenzband*, und dem ersten leeren Band, dem *Leitungsband*, eine Bandlücke existiert, wird von einem Halbleiter (bzw. bei großer Lücke von einem Isolator²) gesprochen. Der energetische Verlauf und der Abstand der Energieniveaus sind dabei abhängig vom Wellenvektor, sodass meist die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ betrachtet wird (s. z.B. Abb. 4.2 und 4.3 in Kap. 4.1

²Der Übergang zwischen Halbleiter und Isolator ist fließend und wird je nach Anwendungsbereich zum Teil unterschiedlich definiert.

oder Abb. 5.2 in Kap 5.1). Diese kann häufig im Ursprung ($\vec{k} = \vec{0}$) parabolisch approximiert werden [Czycholl08]:

$$E_V(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad \text{und} \quad E_L(\vec{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad . \quad (2.3)$$

Δ ist die Bandlücke und $m^*(\vec{k})$ die effektive Masse, welche als die Krümmung der Bänder definiert wird. Damit beschleunigt ein äußeres Feld ein Elektron im Leitungsband derart, als hätte es die effektive Masse m_e^* . Im sonst vollbesetzten Valenzband können durch Anheben von Elektronen (s. Kap. 2.2) Lücken entstehen, welche sich wie positive Ladungsträger der Masse m_h^* , sogenannte *Löcher*, verhalten. Diese positive Ladung manifestiert sich in einer negativen Krümmung des Valenzbandes. Das Wechselspiel dieser Ladungsträger ist dabei grundlegend für die optischen Eigenschaften des Festkörpers und wird in den folgenden Kapiteln näher betrachtet.

2.2 Photolumineszenz

Nach Kapitel 2.1 trennt bei einem intrinsischen Halbleiter eine Bandlücke Δ das vollbesetzte Valenzband vom unbesetzten Leitungsband, sodass bei $T = 0 \text{ K}$ kein Ladungstransport stattfindet. Die Elektronen des Valenzbandes können ins Leitungsband angehoben werden, wenn eine Energie größer als die Bandlücke zugefügt wird. Dies kann auf verschiedene Arten geschehen, z.B. thermisch, chemisch oder mittels Laseranregung, bekannt als *innerer photoelektrischer Effekt*. Abb. 2.2 zeigt diesen Prozess schematisch.

Die Energie des eingestrahnten Photons regt ein Elektron des Valenzbandes an, sodass dieses ins Leitungsband gehoben wird und ein Loch zurücklässt. Da die eingestrahlte Energie meist größer als die Breite der Bandlücke ist, befindet sich das Elektron zunächst in einem angeregten Zustand und relaxiert dann zum Minimum der Bandkante. Dabei wird die überflüssige Energie über Stöße thermisch freigesetzt und in Phononen, den Gitterschwingungen des Kristalls, überführt. Dieser Prozess vollzieht sich auf sehr kurzen Zeitskalen von $< 1 \text{ ps}$ [Klimov98], während die Rekombinationszeit über die Bandkante hinweg stark vom untersuchten System abhängt und sich über viele Größenordnungen unterscheiden kann. So haben Polymere Zerfallszeiten von etwa 300 ps , CdSe-NP von etwa 20 ns [Burda01] und

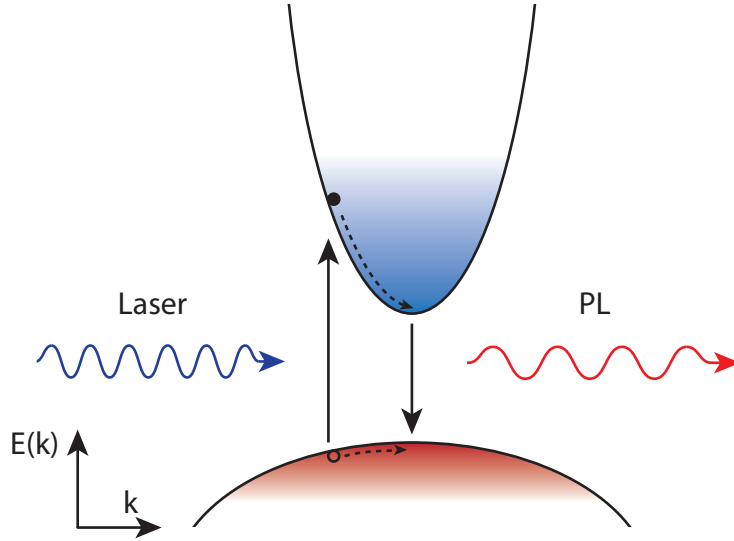


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Photolumineszenz (PL). Ein Lichtquant, vorzugsweise das eines Lasers, regt ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband an, sodass ein Loch mit effektiv positiver Ladung zurückbleibt. Beide Ladungsträger relaxieren zu den Extrema der Bandkante, wo sie rekombinieren und ein Photon mit der Energie der Bandlücke aussenden.

Silizium-Nanopartikel (Si-NP) reichen von wenigen Mikrosekunden bis zu einigen Millisekunden³. Die Energie des emittierten Photons ergibt sich (zunächst unter Vernachlässigung von exzitonischen Effekten) aus der Differenz der Bandkanten

$$\Delta E = E_L(\vec{k}) - E_V(\vec{k}') = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_h^*} \quad . \quad (2.4)$$

Der Einfluss der Wellenvektoren wird vor allem bei indirekten Halbleitern wichtig (s. Kapitel 5). Die Übergangsenergie der PL ist keine scharfe Linie, sie ist durch diverse Mechanismen verbreitert. Die minimale Linienbreite ergibt sich durch die Energie-Zeit-Unschärfe, sodass daraus auf die Lebensdauer der Zustände geschlossen werden kann. Weitere Ursachen sind sowohl inhomogene Verbreiterungen, z.B. durch eine Untersuchung von Ensembles, bei denen die jeweiligen Einzelpartikel unterschiedliche Emissionsenergien besitzen, als auch homogene Verbreiterungen.

³Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lebensdauern von allen Polymeren sowie von den CdSe- und Si-NPn gemessen. Die Werte stimmten gut mit den in der Literatur veröffentlichten überein.

Letztere sind temperaturabhängig und werden entweder durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung verursacht [Gaponenko10] oder durch eine zeitliche Schwankung der Emissionslinie. Dies wird vor allem in Kapitel 4.5 näher betrachtet.

2.3 Exzitonen

Nach Gleichung 2.4 ist das Minimum der Emissionsenergie die Bandlücke Δ , doch es finden sich in der Photolumineszenz-Spektroskopie (neben den oben beschriebenen Verbreiterungen) häufig Energien, welche kleiner als diese Lücke sind. Das lässt sich mit der Coulombanziehung zwischen Elektron und Loch verstehen, deren Bindungsenergie effektiv zu einer Absenkung der Niveaus in der Bandlücke führt. Der entstehende gebundene Zustand zwischen Elektron und Loch wird als *Exziton* bezeichnet. Dieses kann sich frei durch das Kristallgitter bewegen und ist als Gesamtsystem neutral. Ähnlich dem Wasserstoffmodell werden bei der Betrachtung des Exzitons sowohl Elektron als auch Loch als freie Teilchen mit den effektiven Massen m_e^* und m_h^* angenommen. Diese müssen die Zweiteilchen-Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.5)$$

erfüllen (Herleitung nach [Czychołł08]). Aufgrund der vergleichbar großen Massen von Elektron und Loch kann eines der Teilchen nicht mehr als ruhend angesehen werden, sodass Schwerpunkt- und Relativkoordinaten eingeführt werden. Mit der Schwerpunktskoordinate

$$\vec{X} = \frac{m_e^* \vec{r}_1 + m_h^* \vec{r}_2}{m_e^* + m_h^*}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (2.6)$$

und der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ lautet die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \nabla_{\vec{X}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \right) \psi = \tilde{E}\psi \quad (2.7)$$

Durch Separation folgen die Eigenfunktionen und Eigenwerte

$$\psi_{\vec{\kappa},n}(\vec{X}, \vec{r}) = e^{i\vec{\kappa}\vec{X}} F_n(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \tilde{E}_{\vec{\kappa},n} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{E_B}{n^2} \quad (2.8)$$

mit den Wasserstoff-Eigenfunktionen $F_n(\vec{r})$ und der Bindungsenergie

$$E_B = \frac{\mu e^4}{2\epsilon_r^2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \quad . \quad (2.9)$$

Das bedeutet anschaulich, dass das Exziton wasserstoffähnlich ist und sich seine Bindungsenergie nur um die reduzierte Masse μ und um die Dielektrizitätskonstante ϵ_r der Umgebung von dem Wasserstoffmodell unterscheidet. Als Quasiteilchen kann es sich mit dem Impuls $\hbar\vec{k}$ durch den gesamten Kristall bewegen. Besonders interessant, vor allem im Rahmen dieser Dissertation, ist die Ausdehnung des Exzitons. Bei den betrachteten *Mott-Wannier-Exzitonen* unterscheidet sich der Elektron-Loch-Radius

$$r_{e-h} = \epsilon_r \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.10)$$

nur um einen Faktor $\epsilon_r \frac{\mu}{m_e^*}$ vom Bohrschen Radius des Wasserstoffatoms⁴ und kann in der Größenordnung der Ausdehnung von Nanopartikeln (NP) liegen. Dies legt die Grundlage für den *quantenmechanischen Einschluss* und wird vor allem in den Kapiteln 4.2 und 5.2 von großer Bedeutung sein.

⁴Dieser wird oft als effektiver Bohrscher Radius bezeichnet.

3 μ -Photolumineszenz-Aufbau

Der Aufbau besteht in seiner Basis aus einem Mikroskop zur Untersuchung von Photolumineszenz auf der Mikrometer-Skala (μ -PL) und ist in Abb. 3.1 als Foto und in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist der gesamte Aufbau weiterentwickelt worden und wird zum besseren Verständnis chronologisch von der Anregung bis zur Detektion der PL beschrieben.

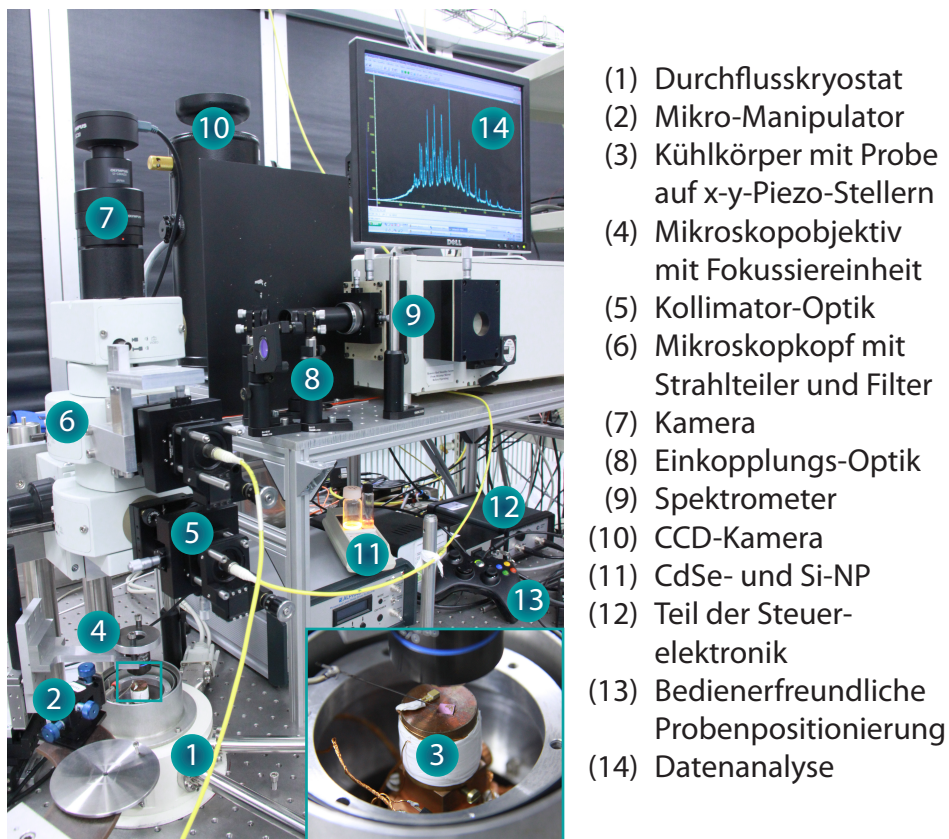


Abbildung 3.1: Foto des Messaufbaus mit vergrößert dargestellter Probe im Inset.

Zur Anregung stehen drei Laser zur Verfügung. Der erste ist ein Halbleiter-Laser der Serie *Linus Nano 250-405*, der im Dauerstrich-Modus⁵ bei 405 nm bis zu maximal 80 mW emittieren kann. Die anderen beiden Laser besitzen jeweils eine

⁵engl. *continuous wave* (CW).

Emissionswellenlänge von 532 nm, welche alternativ benutzt werden. Der erste ist ein frequenzverdoppelter Neodym-Vanadat-Laser (Nd:YVO_4) der Serie *Coherent Verdi V6* mit einer maximalen Ausgangleistung von 6 W, während der zweite ein Festkörper-Laser der Serie *Oxxius LMX-532S-300* mit bis zu 300 mW ist. Beide besitzen genug Leistung, um Proben nicht nur fokussiert anzuregen, sondern auch breitflächig, was vor allem zum Auffinden einzelner Nanopartikel in Kapitel 4.4 wichtig wird. Je nach Absorptionsbanden und Emissionsverhalten der Proben werden die jeweiligen Laser ausgewählt. Wird zudem eine gepulste Anregung benötigt, z.B. für Lebensdauermessungen (s. Kapitel 5.4), dann kann zwischen Laser und Faser-Einkopplung ein Akusto-Optischer Modulator (AOM) gesetzt werden (s. Abb. 3.2), welcher mit der entsprechenden Regelung das Laserlicht periodisch an- und ausschaltet. Das Laserlicht wird in Monomode-Fasern eingekoppelt, um sowohl eine einfache Weiterleitung als auch eine gute Strahlqualität zu erreichen. Monomode-Fasern besitzen den Vorteil, dass sie nur die TEM_{00} Grundmode führen, sodass der Laserspot später wesentlich besser fokussiert werden kann. Hinter dem Lichtwellenleiter wird der Strahl durch ein Objektiv kollimiert, mithilfe eines verstellbaren Graukeils auf die nötige Leistung abgeschwächt und auf einen dichroitischen Strahlteiler geleitet. Dieser lenkt nur das Laserlicht zum Mikroskop-Objektiv ab, während es das von der Probe emittierte PL-Licht transmittieren lässt. Das Mikroskop-Objektiv ($50\times$, $\text{NA} = 0,5$) fokussiert das Licht auf die Probe, wobei der Durchmesser des Fokuspunktes unter einem Mikrometer liegt. Dies funktioniert gleichzeitig für beide Laser, da das Objektiv ein Apochromat ist, d.h. linsenbedingte Farbfehler sind weitestgehend korrigiert. Damit wird sichergestellt, dass nicht nur die Fokussierung wellenlängenunabhängig funktioniert, sondern auch, dass die PL, welche üblicherweise bei einer größeren Wellenlänge emittiert wird, durch das Objektiv effektiv eingesammelt und parallelisiert werden kann. Die Probe selbst befindet sich in einem Durchfluss-Kryostaten, welcher mit unterschiedlichen Gasen geflutet sowie mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gekühlt werden kann. Zwei Temperatursensoren und zwei Heizungen sorgen für eine Temperaturstabilisierung zwischen 7 und 350 K. Die Positionierung findet über Piezo-Aktoren statt, sodass selbst bei tiefen Temperaturen unterschiedliche Stellen einer Probe untersucht und abgerastert werden können, ohne das Vakuum zu brechen. Die Scheibe des Kryostaten ist nur 100 μm dick, um Bildfehler durch Dispersion zu minimieren.

Mit offenem Deckel kann die Probe mittels Mikro-Manipulator-Nadel direkt beeinflusst werden. So kann sie z.B. elektrisch kontaktiert werden, ohne dass vorher gebondet werden muss. Zudem können einzelne wenige Mikrometer große Kugeln beliebig auf der Probe verschoben und positioniert werden, was in Kapitel 6 von entscheidender Bedeutung ist.

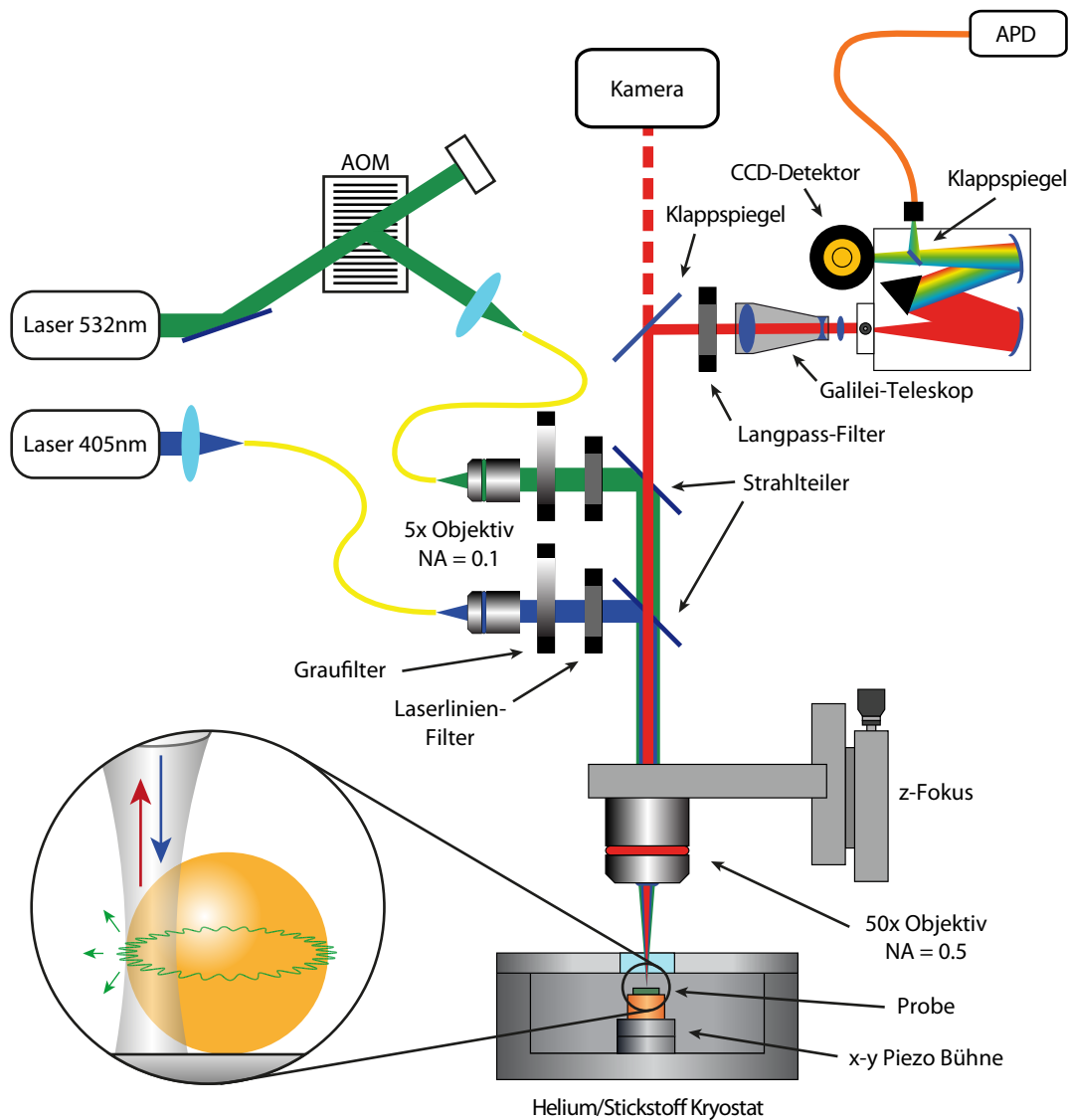


Abbildung 3.2: Schematischer Messaufbau (modifiziert nach [Offer11]) mit beispielhafter Anregung einer dielektrischen Kugel.

Das PL-Licht wird vom Objektiv eingesammelt und parallelisiert. Es durchläuft die Strahlteiler, welche nur das Laserlicht herausfiltern, und gelangt zu einem Klappspiegel. Je nach Position kann zwischen zwei Detektionsarten umgeschaltet werden. Zum einen steht eine Farbkamera zur Verfügung, welche vor allem zur Orientierung auf der Probe dient. Auf dem anderen Weg durchläuft das Licht zunächst einen auf den jeweiligen Laser angepassten dielektrischen Filter, welches restliche Laser-Anteile nahezu vollständig aus dem Signal entfernt. Dadurch werden Störsignale im Spektrum vermindert und eine Laser-bedingte Übersteuerung des Detektors verhindert. Dahinter ist ein 4×-Galilei-Teleskop eingebaut, um sowohl weniger Streulicht einzufangen als auch das Bild der Probe auf dem Detektor zu vergrößern. Eine achromatische Linse fokussiert das Licht schließlich auf den Eingangsspalt des Spektrometers. Das Spektrometer des Typs *Acton Research SpectraPro 2500i* mit 500 mm Brennweite besitzt eine Czerny-Turner-Geometrie und zerlegt das einfallende PL-Licht in seine Spektralanteile, bevor es dieses auf eine *Princeton Instruments Spec-10*-CCD mit 1340×400 Pixeln abbildet. Dadurch kann ein breites Emissionsspektrum aufgenommen werden, ohne das Gitter verfahren zu müssen. Das Auflösungsvermögen erreicht bei Verwendung des 1200er Gitters in erster Ordnung bis zu $\Delta\lambda = 41$ pm bzw. $\Delta E = 140 \mu\text{eV}$ bei einer Wellenlänge von 600 nm. Für eine schnelle Detektion kann anstelle der CCD eine Avalanche Photodiode (APD) verwendet werden, wie es vor allem bei Lebensdauer-Messungen notwendig ist.

Der gesamte Aufbau ist zur Vermeidung unnötiger Schwingungen auf einem Druckluft-gefederten optischen Tisch gelagert. Damit lassen sich selbst einzelne Nanopartikel störungsarm über mehrere Stunden untersuchen, wie es in den folgenden Kapiteln beschrieben wird.

4 Cadmiumselenid-Nanopartikel

Das erste der drei großen Themen, welche in dieser Dissertation behandelt werden, ist die Untersuchung von Cadmiumselenid-Nanopartikeln (CdSe-NP). Die allgemeinen Grundlagen wurden bereits in Kapitel 2 behandelt und werden bezüglich des CdSe's weiter vertieft. Daran schließen sich deren Herstellung, Spektroskopiemethoden sowie die daraus folgenden Untersuchungen an.

4.1 Bandstruktur

CdSe kristallisiert in einer hexagonalen Kugelpackung nach Wurtzit-Struktur⁶ [Norris95], schematisch dargestellt in Abb. 4.1. Die Tetraeder deuten an, dass Cadmium und Selen kommutative Teilgitter bilden, wobei im Zentrum jedes Tetraeders jeweils ein Atom des anderen Gitters sitzt.

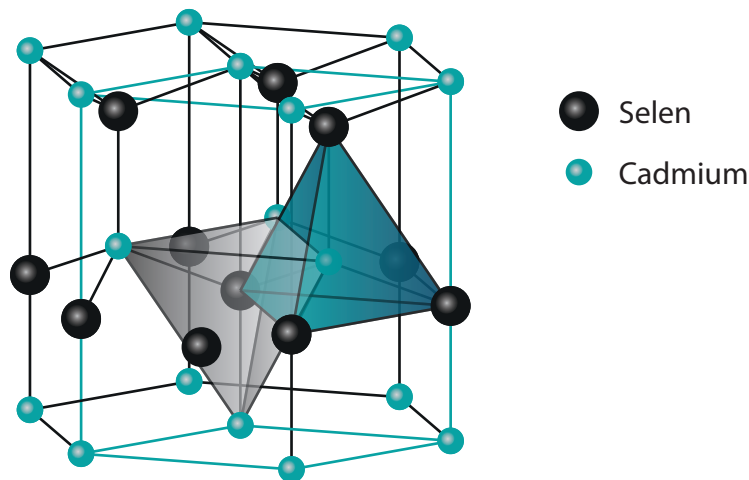


Abbildung 4.1: Wurtzit-Struktur, dargestellt für Cadmium (türkis) und Selen (schwarz). Die c-Achse ist ausgezeichnet. Die farbigen Tetraeder repräsentieren die tetraedrisch koordinierten Cd- und Se-Atome.

Die Kristallisationsart hat großen Einfluss auf die Form der Bandverläufe. Bei einem Verbindungshalbleiter wie CdSe entstehen Leitungs- und Valenzband typischerweise jeweils aus den Niveaus der einzelnen Elemente. Im vorliegenden

⁶Die Koordinationszahl beider Atomsorten ist 4.

Fall bilden die 5s-Zustände des Cadmiums das (leere) Leitungsband und die 4p-Zustände des Selen das (vollbesetzte) Valenzband [Norris95], wobei beide Extrema am Γ -Punkt liegen, wodurch ein *direkter* Halbleiter entsteht. Die 6-fache Entartung des Valenzbandes wird aufgehoben durch Brechung der Inversionssymmetrie aufgrund der verschiedenen Atomsorten in der Einheitszelle. Dabei gibt es zwei Arten der Aufspaltung, dargestellt in Abb. 4.2.

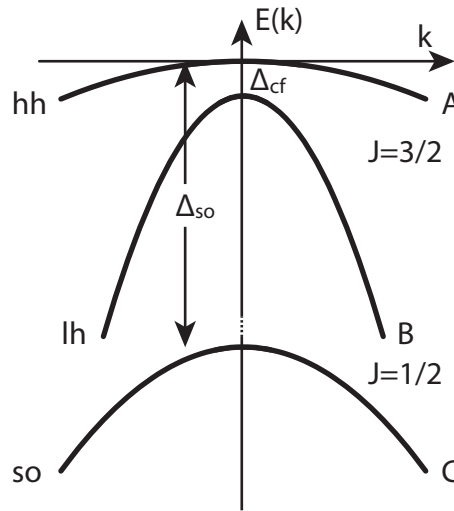


Abbildung 4.2: Ausschnitt der Valenzbandstruktur von CdSe am Γ -Punkt. Bei $k = 0$ gibt es eine Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta_{so} = 420 \text{ meV}$) und durch das Kristallfeld ($\Delta_{cf} = 25 \text{ meV}$) [Norris95].

Zum einen sorgt starke Spin-Bahn-Kopplung für eine Aufspaltung des Valenzbandes um $\Delta_{so} = 0,42 \text{ eV}$ in die Subbänder $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$, wobei die Indizes für die Quantenzahlen $J = l + s$ stehen. Zusätzlich gibt es ein Kristallfeld aufgrund der ausgezeichneten c-Achse. Dieses hebt die Entartung des $p_{3/2}$ -Bandes weiter auf in schwere (hh) und leichte Löcher (lh) um einen Energiebeitrag von $\Delta_{cf} = 25 \text{ meV}$. Eine Betrachtung der kompletten Bandstruktur kann mithilfe verschiedener Methoden geschehen. Die Berechnungen zweier dieser Modelle sind in Abb. 4.3 dargestellt, zum einen das Modell der starken Kopplung⁷ und zum anderen das der Pseudopotentialmethode.

⁷engl. *tight-binding*.

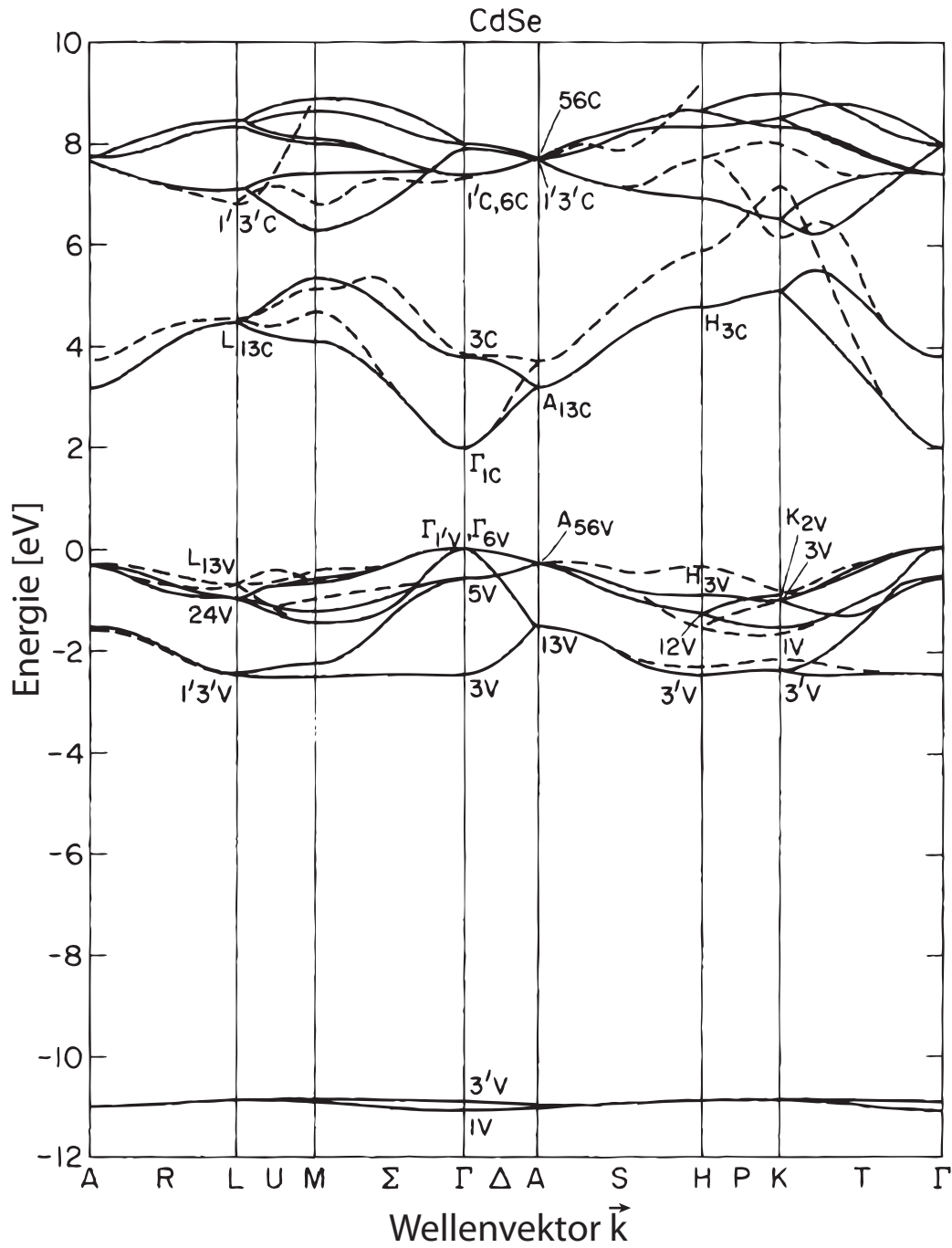


Abbildung 4.3: CdSe Bandstruktur, berechnet mittels dem Modell der starken Kopplung (durchgezogenen Linien) im Vergleich mit den Ergebnissen der Pseudopotentialmethode (gestrichelte Linien) [Kobayashi83].

4.2 Quantenmechanischer Einschluss

Nanopartikel stehen sowohl mit ihrer Größe als auch mit ihren Eigenschaften zwischen den null-dimensionalen Atomen und dem dreidimensionalen ausgedehnten Festkörper, da sie zwar bereits die Wechselwirkung ihrer Atome untereinander spüren, sodass deren Energieniveaus aufspalten (s. Kapitel 2.1), aber durch ihre geringen Ausmaße nur wenige Atome besitzen und somit noch nicht über kontinuierliche Bänder verfügen. Dieser Übergang findet stetig statt und ist stark abhängig von der Anzahl der beteiligten Atome und damit von der Größe des NPs. Im Folgenden wird diese Abhängigkeit näher beschrieben.

Wie in Kapitel 2.3 bereits angedeutet, werden die Elektron-Loch-Wellenfunktionen stärker eingeschlossen, wenn die Ausdehnung des Nanopartikels in die Größenordnung des Exzitonen-Durchmessers kommt oder diesen unterschreitet. Dabei ändert sich die Zustandsdichte von Bändern in Richtung einzelner Energieniveaus. Aufgrund der genäherten Kugelform in Verbindung mit dem geringen Ausmaß des Nanopartikels ist es legitim, dieses als dreidimensionalen Quantentopf mit Radius a zu betrachten. Der sphärisch symmetrische Potentialtopf hat das Potential

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } r \leq a, \\ 0 & \text{für } r > a, \end{cases} \quad (4.1)$$

und muss die Radialgleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V(r) - E \right\} R(r) = 0 \quad (4.2)$$

$$\text{mit } \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V(r)) =: k^2 \quad (4.3)$$

erfüllen, welche für jedes Zentralpotential gilt [Nolting15]. Da für physikalisch sinnvolle Lösungen die Radialfunktion im Koordinatenursprung regulär sein muss, sind die Lösungen dieser Gleichung die Nullstellen $\xi_{n,\ell}$ der sphärischen Besselfunktion

$$j_\ell(kr) = (-kr)^\ell \left(\frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \right)^\ell \frac{\sin(kr)}{kr} . \quad (4.4)$$

Damit ergibt sich für die Wellenfunktion der Ladungsträger

$$\psi_{\ell,m_\ell}(\vec{r}) = C j_\ell(kr) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \quad (4.5)$$

und für die erlaubten Energieniveaus

$$E_{n,\ell} = \frac{\hbar^2 k_{n,\ell}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \xi_{n,\ell}^2}{2m^* a^2} \quad (4.6)$$

Dabei sind Y_{ℓ,m_ℓ} die bekannten Kugelflächenfunktionen (s. Anhang 8.2), $\xi_{n,\ell}$ sind die Nullstellen der sphärischen Besselfunktion, welche für den einfachsten Fall $\ell = 0$ zu $\xi_{n,\ell=0} = n\pi$ werden [Nolting15], und C ist eine Normierungskonstante. n , ℓ und m_ℓ sind die Quantenzahlen, wie sie auch in der Atomphysik verwendet werden, welche zusammen die Orbitale bestimmen. Die Energie ist somit ähnlich zu dem eines freien Teilchens (s. Kapitel 2.2) mit der Einschränkung der Quantisierung in $k_{n,\ell}$ und folglich in $E_{n,\ell}$. Die verschiedenen Nullstellen werden dabei in energetisch steigender Reihenfolge als höher angeregte Zustände verstanden.

Zusätzlich zum Anregungszustand des Exzitons und dessen Bindungsenergie existiert ein weiterer Term, welcher die Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger in Abhängigkeit des Radius beschreibt [Schmidt86, Kayanuma86]. Dieser wird über Variationsrechnung bestimmt, sodass sich abschließend folgende Rekombinationsenergie ergibt:

$$E_{n,\ell} = \Delta + \frac{\hbar^2 \xi_{n,\ell}^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \underbrace{1,786 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a}}_{E_{\text{Coulomb}}} - \underbrace{\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \hbar)^2}}_{E_B} \quad (4.7)$$

Durch die starke Abhängigkeit der Emissionsenergie gegenüber dem Radius der Partikel ist direkt ersichtlich, dass die Farbe (gegeben durch die Emissionsenergie) und damit die optischen Eigenschaften der NP allein über die Partikelgröße variiert werden können. Eine Veränderung der Eigenschaften muss folglich nicht mehr zwingend eine Änderung der Ausgangsstoffe bedeuten, sondern kann zum Teil über die Geometrie eingestellt werden. Dadurch wird der chemischen Zusammensetzung ein weiterer Parameter an die Seite gestellt, mit dem sich makroskopische Materialeigenschaften einstellen lassen. Die damit verbundenen neu-

en Möglichkeiten sind unzählbar, was die Faszination der Nanopartikelforschung verdeutlicht.

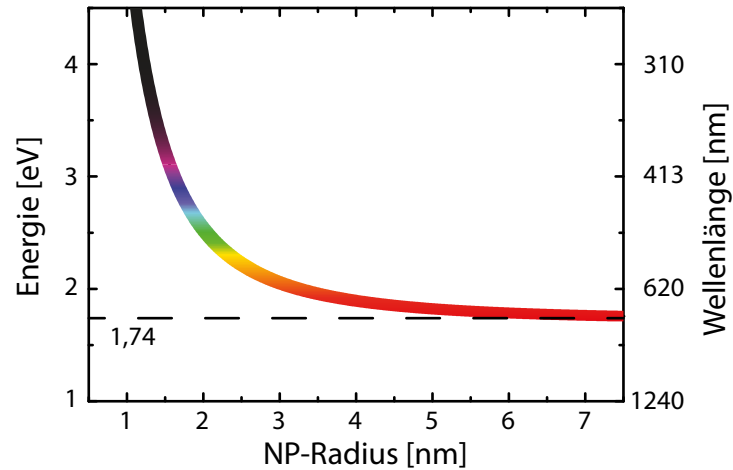


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Emissionsenergie und -wellenlänge vom NP-Radius (farbig) im Vergleich mit dem konstanten Festkörper-Wert (gestrichelt). Die Kurvenfärbung repräsentiert zur besseren Zuordnung die zur NP-Größe passenden Farbe der Emission, welche von rot ($a \geq 3$ nm) bis ins Ultraviolette ($a < 1,5$ nm) reicht.

Abbildung 4.4 zeigt dies anschaulich, in der die Energie farblich passend zum sichtbaren Spektrum über dem Durchmesser dargestellt ist. Die gestrichelte Linie zeigt als Vergleich die Emissionsenergie von CdSe als Volumenmaterial⁸. Hier ist zu sehen, dass sich Quanteneffekte erst unterhalb von ca. 7 nm Radius deutlicher bemerkbar machen⁹. Mit sinkendem Durchmesser durchfährt die Emission stetig die Farben des sichtbaren Spektrums, bis sie bei ca. 1,5 nm ins Ultraviolette stößt. Eine untere Grenze liegt bei etwa ~ 100 Atomen, da bei geringerer Anzahl die Stabilität gegenüber einem Zerfall in molekulare Strukturen gefährdet ist. Die obere Grenze ist hingegen schwierig zu setzen, da sich der Graph asymptotisch dem Volumenwert nähert. Eine beliebte Wahl ist eine Partikelgröße, bei der die Änderung der Emissionsenergie der thermischen Energie bei Raumtemperatur ($\Delta E \geq k_B T$) entspricht. Bei einem kleineren Abstand sind die Ladungsträger dadurch so mobil wie im Volumenmaterial [Klimov10].

⁸engl. *bulk value*.

⁹Der bulk-Radius der Exzitonen in CdSe beträgt 5,1 nm [Braam11].

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten CdSe-NP haben einen mittleren Kern-Durchmesser von etwa 4 nm und somit eine Emissionsenergie von ca. 2 eV. Zur leichten Abweichung der theoretischen Kurve sei dabei zum einen anzumerken, dass bei der Kurvenberechnung Volumen-Werte verwendet wurden, sodass der Verlauf nur eine Näherung darstellt. Zum anderen spielen Oberflächeneffekte eine große Rolle, sodass eine Hülle oder ein Ligand die Emissionsenergie verschieben kann. Weiterhin sind die Kerndurchmesser vom Hersteller berechnet, sodass diese eher als Orientierung zu werten sind.

Die starke Größenabhängigkeit bedeutet aber auch, dass eine präzise Einstellung des Durchmessers notwendig ist, da ansonsten die Breite der Emissionslinien nicht mehr von den Einzelpartikeln, sondern von der Ensemble-Verbreiterung bestimmt wird. Eine monodisperse Verteilung wird bei der Herstellung folglich stets angestrebt, welche im folgenden Kapitel näher betrachtet wird.

4.3 Herstellung

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten CdSe/ZnS-Nanopartikel wurden von der Firma *Evident Technologies* erworben. Die Herstellung findet typischerweise nasschemisch nach Murray *et al.* statt, welche erstmals durch Verwendung organometallischer Edukte reproduzierbar eine hohe Kristallinität erhielten [Murray93]. Dabei werden Dimethylcadmium (Me_2Cd) und ein Selen-Precursor¹⁰ in Trioctylphosphin (TOP) gelöst und zusammen in 300 °C heißes Trioctylphosphinoxid (TOPO) gegeben.

Diese Injektion resultiert in einer spontanen Keimbildung kleiner Kristallite und einem rapiden Abfallen der Temperatur aufgrund der Raumtemperatur der hinzugegebenen Edukte. Die Kombination der reduzierten Temperatur und geringerer Eduktmenge verhindert weitere Keimbildung und die bestehenden Keime wachsen nur noch nach der *Ostwald-Reifung*. Bei dieser wachsen große Keime auf Kosten kleinerer, da letztere aufgrund ihrer höheren freien Oberflächenenergie schneller zerfallen und zurück in Lösung gehen, sodass es eine effektive Diffusion von kleinen zu großen Partikeln gibt [Murray93]. Über die Zeit und Menge

¹⁰Ausgangsstoff einer Synthese, welcher einen Teil des Endproduktes enthält; häufig synonym zu Edukt.

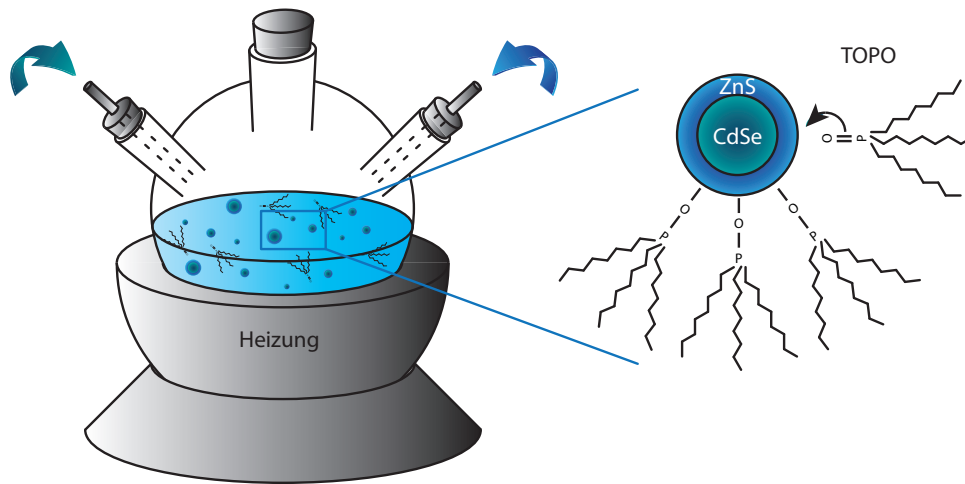


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Produktion von CdSe/ZnS-NPn. CdSe- (grün) und ZnS-Precursor (blau) werden anhand der im Text beschriebenen Vorschrift hinzugegeben, sodass sich CdSe-NP mit einer ZnS-Hülle und TOPO-Liganden bilden.

der Edukte kann die mittlere Größe der NP eingestellt werden. Die dadurch entstehende bereits sehr schmale Größenverteilung kann noch durch größenselektive Ausfällung verbessert werden. Dabei werden die NP in Lösung gebracht und ein Fällungsmittel¹¹ wird tröpfchenweise hinzugegeben. Dadurch verringert sich stetig die Löslichkeit der NP, bis die Lösung schließlich übersättigt. Größere Partikel besitzen grundsätzlich eine leicht geringere Löslichkeit als kleinere, sodass diese zuerst ausfallen und auszentrifugiert werden können. Bei präziser Hinzugabe des Fällungsmittels kann so die bereits geringe Größenverteilung der NP noch weiter verringert werden, sodass nun von *monodispersen* Ensembles gesprochen wird. Deren Größenunterschiede sind mit einer Standardabweichung von $\sigma \leq 5\%$ so gering, dass dies einer Änderung von nur einer einzelnen Monolage entspricht [Murray00].

Die Synthese-Vorschriften ermöglichen dabei eine Vielzahl von II-VI-Halbleiter-NPn wie z.B. CdSe, CdS, CdTe, HgTe, ZnSe, ZnS oder ZnTe [Klimov10], deren Größe zwischen 1,2 und 11,5 nm eingestellt und die NP anhand ihrer diversen optischen Eigenschaften in einer Vielzahl opto-elektronischer Bauelementen ein-

¹¹Ein Fällungsmittel ist eine Flüssigkeit, in welchem ein Stoff nicht oder nur schlecht gelöst wird.

gesetzt werden können.

Die so hergestellten Nanopartikel besitzen allerdings den Nachteil, relativ schnell unter Licht-Einstrahlung ihre Photolumineszenz zu verlieren. Dieses *Photobleaching* (s. Kapitel 4.6) kann verhindert oder zumindest verringert werden, indem unabgesättigte Bindungen, sogenannte *dangling bonds*, mit einer oder mehreren zusätzlichen Schichten wie ZnS abgesättigt werden. Dazu werden direkt nach Beendigung des CdSe-Wachstums die Precursor Diethylzink und Bis(trimethylsilyl)sulfid hinzugegeben. Das geschieht tröpfchenweise, um eine Übersättigung von ZnS zu verhindern [Peng97], da ansonsten einzelne ZnS-Kristallite entstehen würden. So lagert sich das ZnS stetig an der CdSe Oberfläche in passender Wurtzit-Struktur an. Die um 12% abweichende Gitterkonstante wird durch die große Oberflächenkrümmung des NPs kompensiert, solange die Hülle aus nur wenigen Monolagen besteht [Klimov10]. Die Temperatur wird dabei niedrig gehalten, um ein weiteres Wachstum des CdSe während der ZnS-Anhaftung zu unterbinden [Dabbousi97]. An die äußere Hülle binden sich nun TOPO-Liganden, welche weiteres Wachstum sowie ein Anhaften der NP untereinander verhindern.

4.4 Einzel-Nanopartikel-Spektroskopie und Blinken

Um einzelne Nanopartikel in der Größenordnung von 5 nm auflösen zu können, müssen diese voneinander getrennt werden, da nach dem Abbe'schen Auflösungskriterium zwei zu nah beieinander liegende Leuchtzentren beugungsbedingt als eine Quelle wahrgenommen werden. In Verbindung mit dem verwendeten optischen Aufbau bedeutet dies einen Abstand von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ zwischen den NPn. Dazu wird die CdSe-Nanopartikel-Lösung zunächst um das 1000-100000-fache mit Toluol verdünnt, welches mit 1% PMMA¹² versetzt ist, um für eine stabile Matrix um die NP zu sorgen. Diese Verdünnung wird dann auf hochreine Silizium-Substrate, wahlweise mit einer Metallbeschichtung¹³, via Spin-Coating aufgeschleudert. Nichtstrahlende Substrate sind notwendig, da eine zusätzliche Lichtquelle die geringe Intensität einzelner Nanopartikel stören und womöglich so stark überdecken kann, dass eine Unterscheidung der Nanopartikel-PL vom Untergrundspektrum unmöglich wird. Zudem bieten sie den Vorteil, dass sie im sichtbaren Spektrum intransparent sind und sich der Laser somit einfacher auf die Probenoberfläche fokussieren lässt. Beim Aufschleudern der verdünnten Lösung mit 10000 U/min für 30 s und folgendem Ausheizen (9 min bei 160°C) bildet sich eine ca. 20 nm dicke Schicht aus PMMA, in der die NP eingeschlossen sind und einen mittleren Abstand von mehr als $1\text{ }\mu\text{m}$ voneinander haben (s. Abb. 4.6 und 4.7).

Die typische Vorgehensweise zur Einzelpunkt-Spektroskopie wäre nun bei einem konfokalen Aufbau, den Anregungslaser auf die Probe zu fokussieren, die Probe so lange zu verfahren, bis sich ein Partikel im Anregungsbereich befindet und dann die emittierte Photolumineszenz zu detektieren. Dieses „Suchen“ kann je nach Integrationszeit, welche durch die Justage des Aufbaus, die Quanteneffizienz der Partikel, die Verluste im Aufbau, die Detektionseffizienz der CCD und vor allem durch das Blinken der Partikel stark beeinflusst wird, enorme Zeit in Anspruch nehmen. Eine rapide Verringerung der „Suchzeit“ ist möglich durch eine großflächige Anregung der Probe, indem der Laserfokus gegenüber dem Detektionsfokus in vertikaler Richtung verschoben wird (s. Abb. 4.6). Der Anregungsdurchmesser vergrößert sich damit von $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$ auf bis zu $75\text{ }\mu\text{m}$, sodass eine über

¹²PolyMethylMethAcrylat.

¹³Eine raue Metallschicht kann die Photonenausbeute stark verbessern, s. Diplomarbeit [Braam11].

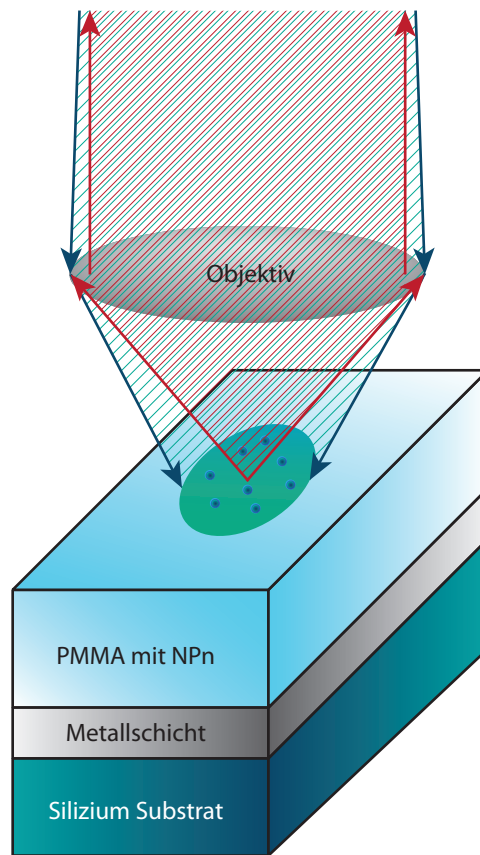


Abbildung 4.6: Schematischer Probenaufbau und Vorgehensweise zur Spektroskopie einzelner NP. Letztere sind in PMMA eingeschlossen und besitzen verdünnungsbedingt einen lateralen Abstand von mindestens $1\text{ }\mu\text{m}$, sodass diese voneinander unterschieden werden können. Eine breitflächige Anregung (grün schraffiert) sichert eine gleichzeitige Beleuchtung und Detektion (rot schraffiert) einzelner NP.

5000-fache Fläche gleichzeitig beleuchtet wird. Durch den Freistrah-Aufbau wird die Probenoberfläche auf den Eingangsspalt des Spektrometers und von dort über einen innenliegenden Spiegel auf die CCD abgebildet (s. Abb. 3.2 im Kapitel 3). Diese arbeitet nun (ohne Gitter) als hochauflösende Kamera und verringert die Messzeit von mehr als einer Stunde auf eine einzige Sekunde, da das Rastern über die Probe wegfällt. Einzig die Anregungsleistung muss entsprechend der gewonnenen Fläche vergrößert werden, um die Leistungsdichte konstant zu halten.

Abbildung 4.7a zeigt einen Ausschnitt ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) einer solchen orts aufgelösten Messung.

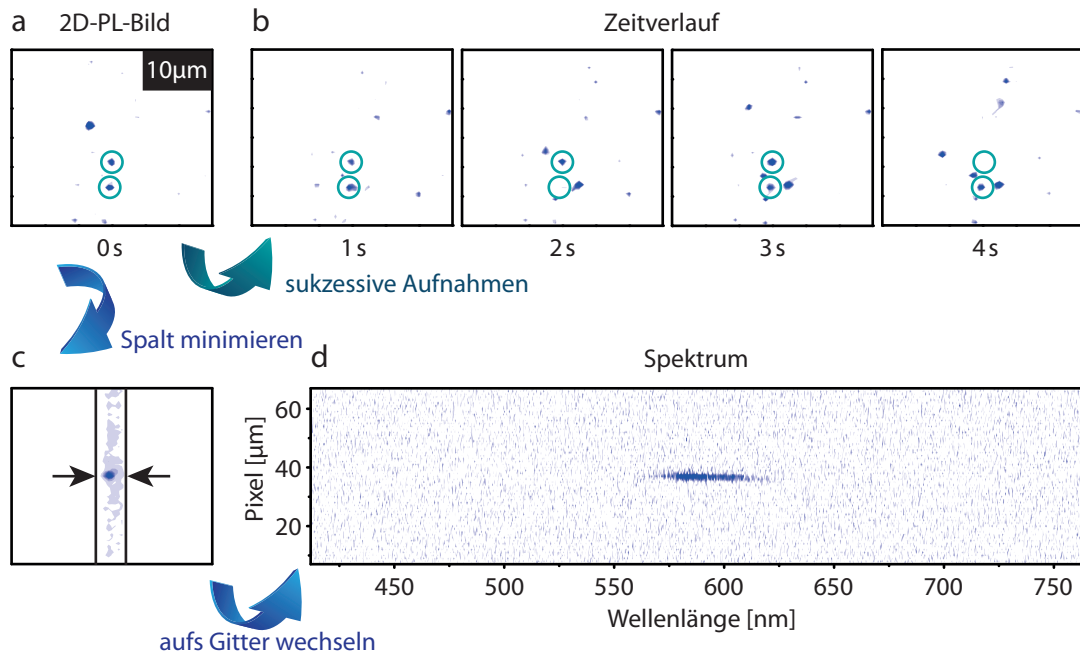


Abbildung 4.7: a) Ausschnitt eines 2D-PL-Bildes einer typischen Probe mit geringer Partikeldichte, sodass die PL einzelner CdSe-Nanopartikel (blau) erkennbar ist. b) Aufeinanderfolgende Aufnahmen derselben Stelle, in denen das Blinken deutlich wird (grün umrandet). c) 2D-PL-Bild mit verringertem Spalt. d) 2D-Spektrum des einzelnen Nanopartikels aus c).

Die Intensität ist in blau dargestellt, sodass - abgesehen von leichtem Untergrundrauschen - einzelne CdSe-NP zu sehen sind. Zwei dieser NP sind zur besseren Beobachtung grün umrandet. Da entweder ein 2D-Zeitverlauf oder das Spektrum eines einzelnen Partikels beobachtet werden kann, sind diese beiden Fälle in 4.7b und 4.7c aufgeteilt. Bei Abb 4.7c wird der Eintrittsspalt minimiert und im Spektrometer vom Spiegel auf das Gitter gewechselt, sodass die Intensität spektral betrachtet werden kann. Kapitel 4.5 behandelt alle spektralen Untersuchungen. Abb. 4.7b zeigt sukzessive Aufnahmen der 2D-PL mit einer Integrationszeit von einer Sekunde. Es fällt auf, dass die Intensität der NP zeitlich nicht konstant ist, sondern zwischenzeitlich sogar komplett verschwindet (unterer Kreis bei 2s, oberer Kreis bei 4s). Die optische Anregung war kontinuierlich und der Strah-

lengang war nicht blockiert, sodass dieses zufällige An- und Ausgehen der PL den Partikeln zuzuschreiben ist. Dieses Phänomen wird als *Blinken* bezeichnet [Efros08] und tritt bei einem Großteil von kolloidalen NPn auf (siehe auch Kapitel 5 für Silizium-NP). Abbildung 4.8 zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf eines einzelnen NPs. Die rechts dargestellte Häufigkeitszählung verdeutlicht An- und Aus-Zustand.

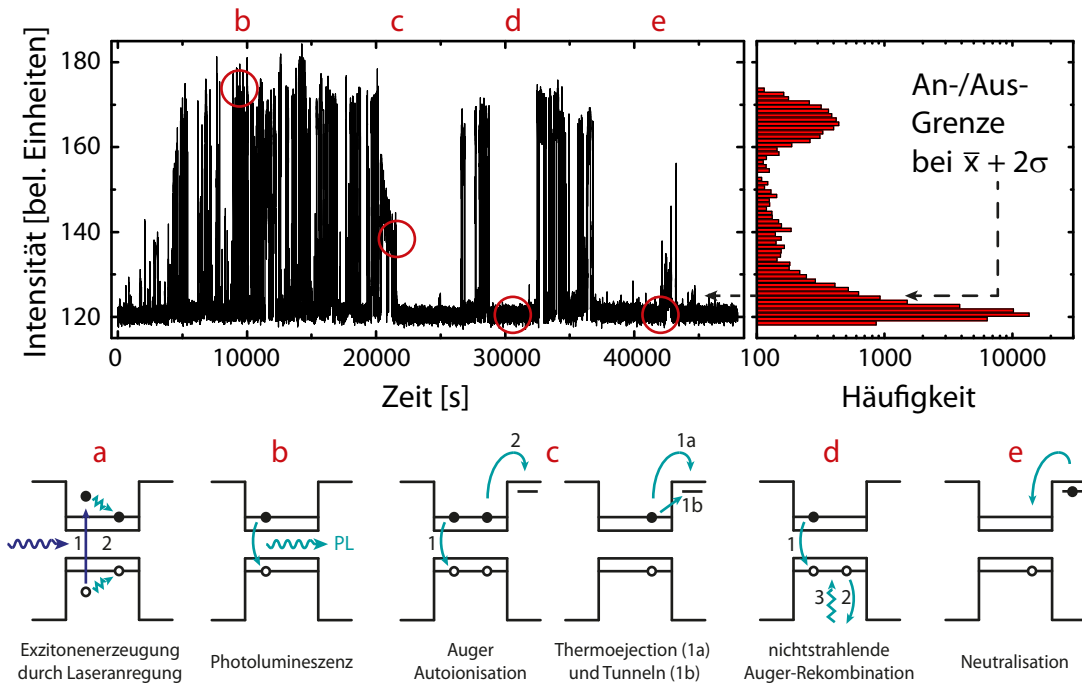


Abbildung 4.8: Zeitlicher Intensitätsverlauf eines einzelnen CdSe-NPs mit einer Häufigkeitszählung zur Identifizierung des An- und Aus-Zustandes. Von a bis e sind darunter die verschiedenen Mechanismen innerhalb des NP-Quantentopfes dargestellt, welche nach dem Efros-Rosen-Modell die Ursache des Blinkens sind.

Nach Efros und Rosen [Efros08] wird das Blinken mit zusätzlichen Ladungsträgern im NP erklärt. Das Konzept ist im unteren Teil der Abb. 4.8 verdeutlicht (a-e). Dabei wird das Partikel, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, als sphärischer Potentialtopf betrachtet. Durch optische Anregung wird ein Exziton erzeugt, welches (im Schnitt) nach einer gewissen Lebensdauer τ_{PL} unter Emission eines Photons zerfällt (a und b). Das funktioniert so lange, bis ein *einzelner* Ladungsträger - Elektron oder Loch - den Potentialtopf verlässt. Ursachen sind dabei *Auger Autoionisation* (c,1-2), *Thermische Ionisierung* (c,1a) oder *direktes* bzw. *thermisch*

aktiviertes Tunneln (c,1b). Bei ersterem fließt die Energie eines rekombinierenden Biexzitons¹⁴ in einen Ladungsträger des verbleibenden Exzitons. Alle drei Prozesse sorgen dafür, dass ein Ladungsträger aus dem Kern in einen äußeren Fallenzustand¹⁵ gehoben wird und die komplementäre Ladung zurück bleibt. Wird das NP nun angeregt, sind drei Ladungen im Kern, was als *Trion* bezeichnet wird. Dessen Rekombination vernichtet aber nur jeweils ein Elektron und ein Loch, sodass deren Rekombinationsenergie in den verbleibenden Ladungsträger fließt, welche aber nicht ausreicht, um ihn aus dem Potentialtopf zu heben. Damit relaxiert dieser zurück und es wird insgesamt kein Photon emittiert, sodass sich das NP im Aus-Zustand befindet (d). Dieser nichtstrahlende Prozess wird dem strahlenden bevorzugt, da dessen Lebensdauer mit $\tau_{nr} \approx 100$ ps um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die $\tau_r \approx 10$ ns des strahlenden Zerfalls [Franceschetti08]. Erst nach einer *Neutralisation*, dem Zurückkehren des herausgehobenen Ladungsträgers aus dem Fallenzustand, kann es weitere nennenswerte PL geben (e). Ist der Wechsel zwischen den Zuständen deutlich schneller als die zeitliche Auflösung der Messapparatur bzw. der Integrationszeit, mischen sich diese und es entsteht ein *Flackern*¹⁶, bei dem eine mittlere Intensität gemessen wird, welche nur noch leicht schwankt.

Sowohl Ionisation als auch Neutralisation erscheinen stochastisch. Eine genauere Betrachtung der Statistik wird dies im Folgenden näher untersuchen und überprüfen.

Zur Aufstellung einer verlässlichen Statistik muss zunächst die Messreihe digitalisiert werden, sodass jeder Zustand als klar *An* oder *Aus* definiert werden kann. Abbildung 4.8 verdeutlicht die Vorgehensweise. Eine Häufigkeitszählung zeigt beide Zustände auf. Durch Partikel- und Messtechnik-bedingte Integrationszeiten herrschen mehrere Rauscharten vor, worunter hauptsächlich zwei Arten fallen: das Ausleserauschen des Detektors (etwas 120 Counts) und die ungewollte Mittelung über mehrere NP-Zustände innerhalb eines Messintervalls, d.h. während der Integrationszeit war das NP sowohl kurzzeitig *An* als auch *Aus*. Je nach Verhältnis kann es so sehr wichtig sein, die beiden Zustände vernünftig trennen zu können. Eine gute Abschätzung ist es, die Grenze bei mindestens $\bar{x} + 2\sigma$ zu setzen, mit \bar{x} als Mittelwert einer Gauß-Anpassung des Aus-Zustandes (im Idealfall an einer

¹⁴Ein Biexziton ist der gebundene Zustand von zwei Elektronen und zwei Löchern.

¹⁵engl. *trap state*.

¹⁶engl. *flickering*.

NP-freien Stelle) und σ als dessen Standardabweichung (s. Häufigkeitszählung in Abb. 4.8). So werden über 95% der Aus-Zustände richtig zugeordnet, solange der An-Zustand weit genug entfernt ist [Mahler08]. Die entstehenden Zustände werden nun anhand ihrer Dauer sortiert und deren Häufigkeit gezählt. Eine logarithmische Zählung hat hierbei den Vorteil, dass große Zeiten aufgrund der begrenzten Messzeit weniger Gesamtfehler verursachen. Abbildung 4.9 zeigt die logarithmische Auftragung der relativen Häufigkeit über der Länge der An- und Aus-Zeiten aus Abb. 4.8.

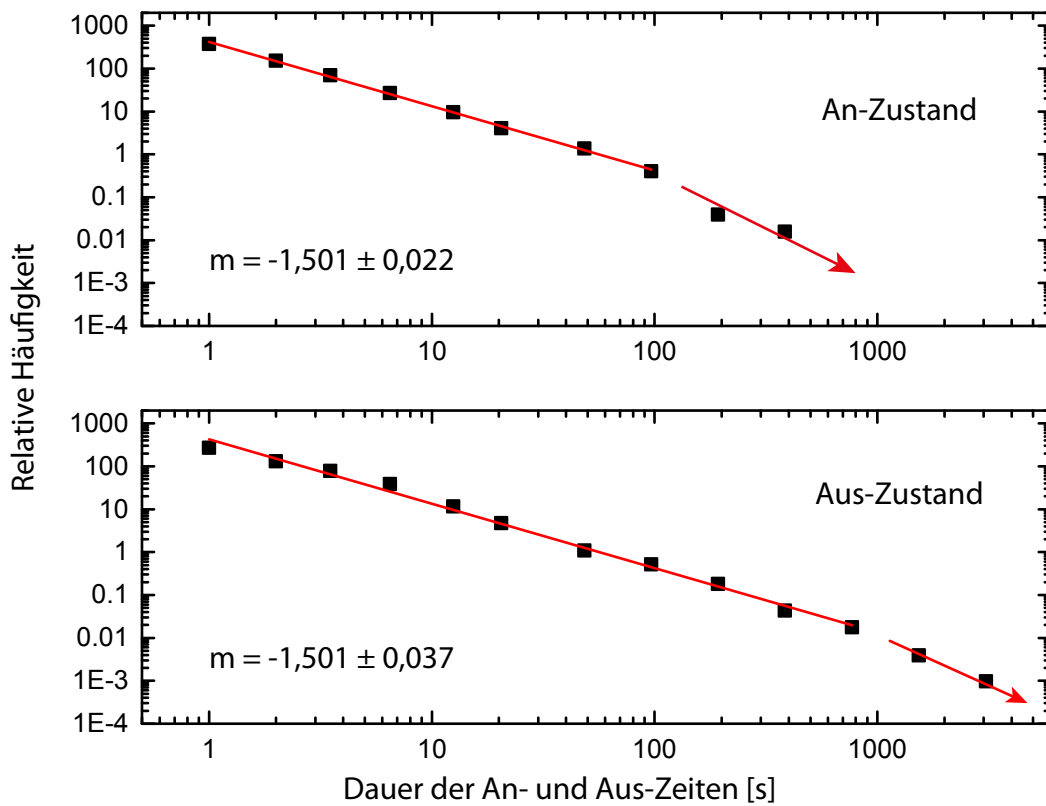


Abbildung 4.9: Statistik der relativen Häufigkeit des An- und Aus-Zustandes in Abhängigkeit von der Länge der entsprechenden Zeiten. Eine Anpassung mit einem Potenzgesetz liefert den Exponenten $m \approx -1,5$ mit sehr hoher Genauigkeit. Ab ca. 100 s bei der An-Zeit und ca. 1000 s bei der Aus-Zeit ändert sich die Steigung leicht.

Ein stochastisches Wechseln zwischen An- und Aus-Zustand würde zu einer exponentiellen Abhängigkeit zwischen Häufigkeit und Dauer führen. Beide Graphen zeigen dagegen den deutlichen Verlauf eines Potenzgesetzes $y \propto x^{m_{\text{an/aus}}}$ mit

$m_{\text{an/aus}} \approx -1,5$ als Steigung, zum Teil über sechs Größenordnungen ohne auffallende Schwankungen. Erst bei 100 s des An- und bei 1000 s des Aus-Zustandes gibt es ein *Abknicken*, eine betragsmäßige Vergrößerung der Steigung. Die Messungen decken sich hervorragend mit den Ergebnissen aus der Literatur, in der ein Potenzgesetz mit Steigung $m \approx -1,5$ geschildert wird, abgesehen von einer wechselnden Vorzeichenkonvention [Frantsuzov08]. Je nach Matrix- und Umgebungsvariationen kann m zum Teil zwischen $-1,2$ und $-2,0$ liegen [Gomez06a]. Eine fehlerhaft gewählte Abgrenzung der beiden Zustände kann allerdings beide Zustände mischen, wodurch sich einige Steigungsabweichungen in der Literatur erklären ließen, sodass hier besondere Vorsicht geboten sein muss. Allerdings reichen Literaturdaten nur bis ca. 100 s [Frantsuzov08], sodass die hier gezeigten Messungen den bisher bekannten Wertebereich um mindestens eine weitere Größenordnung zu längeren Zeiten hin erweitern.

Für das Auftreten eines Potenzgesetzes anstelle einer exponentiellen Verteilung existieren diverse Erklärungsansätze, welche zunächst vom oben beschriebenen Efros-Rosen-Modell ausgehen und dieses erweitern bzw. modifizieren. Beim *Spectral Diffusion Model* von Shimizu *et al.* [Shimizu01], verfeinert von Tang und Marcus [Tang05], sorgt ein resonanter Tunnelprozess zwischen Elektronen-Energie-niveaus des NPs und äußeren Fallenzuständen¹⁷ für den Wechsel zwischen An und Aus, während die energetische Diffusion dieser Niveaus die Potenzgesetz-Verteilung erzeugt. Beim *Multiple Trap Model* von Verberk *et al.* [Verberk02] existieren viele mögliche Außenzustände, zu denen ein Elektron tunneln kann. Die Raten richten sich nach deren Abstand oder energetischer Fallentiefe, was zusätzlich zum Potenzgesetz auch die Abhängigkeit der Steigung gegenüber der Dielektrizitätskonstante ϵ erklärt [Cichos07], wenn auch mit einigen Annahmen. Im *Fluctuating Barrier Model* von Kuno *et al.* [Kuno01] variiert die Höhe bzw. Breite der Tunnelbarriere zum Fallenzustand. Allein das Tunneln sorgt dort für eine energetische Änderung der Umgebung, sodass diese Theorie selbstkonsistent wird. Beim *Spatial Diffusion Model* von Margolin *et al.* [Margolin06] vollführt das herausgehobene Elektron eine Bewegung im 3D-Raum um das Nanopartikel. Die direkte Folge der Statistik ist ein Potenzgesetz mit unveränderlichem $3/2$ -Exponenten, was perfekt zu den hier untersuchten Partikeln passt (s. Abb. 4.9). Auch deckt sich diese Theorie mit den in Kapitel 4.5 gezeigten spektralen Veränderungen.

¹⁷Auch als Donator- und Akzeptor-Energieniveaus bezeichnet.

Der Vorteil ist zudem, dass im Gegensatz zu den meisten anderen Theorien der Ursprung der Energieveränderung direkten Bezug zur Bewegung des Elektrons hat und nicht erst eine Begründung für eine Fluktuation gesucht werden muss. Dennoch erklären alle Modelle die bisher gezeigten Effekte, versagen aber in der Beschreibung von fluktuierenden Zerfallszeiten [Zhao10, Rosen10] und dem Problem, dass die Quanteneffizienz¹⁸ des Aus-Zustandes (dessen strahlende trionische Rekombination nicht gleich Null ist) um mindestens den Faktor 10 kleiner ist als von allen Modellen vorhergesagt. Einen Lösungsvorschlag bietet die Spektroelektrochemie, welche durch Änderung der Potentialdifferenz zwischen dem NP und einer Referenzelektrode¹⁹ einen direkten Zugriff auf die Ladungszustände des NPs ermöglicht und damit den Einfluss von einzelnen Ladungen auf das NP untersuchen kann. Nach Galland *et al.* wird bei hohem Potential ($U > 0$) das Elektronen-Tunneln und damit das Blinken selbst stark unterdrückt (d.h. dauerhaft An, nur Exzitonen), während bei niedrigem Potential ($U < 0$) Elektronen-Injektion gefördert wird [Galland11]. So wechselt der Zerfall vom Exziton mit $\tau_X \approx 20 \text{ ns}$ ²⁰ zum Trion mit $\tau_{TX} \approx 5 \text{ ns}$, welches durch eine erhöhte Anzahl von Zerfallspfaden eine kürzere Lebensdauer besitzt sowie eine geringe Intensität aufgrund des dominanten nichtstrahlenden Zerfalls (Zerfallsrate $\gamma_{TX,nr} \gg \gamma_{TX,r}$). Der Übergang zwischen den beiden Potentialen mischt exzitonische und trionische Zerfälle innerhalb der Integrationszeit, sodass es eine stetige Verteilung der Zerfallszeiten gibt. Dieses Modell ist im Prinzip das gleiche wie das Efros-Rosen-Modell (s. Abb. 4.8), wird hier aber als *A-Blinken* bezeichnet.

Es zeigt sich, dass die NP zudem eine weitere Art des Blinkens zeigen können, das *B-Blinken*, veranschaulicht in Abb. 4.10. Bei diesem hat der Aus-Zustand dieselbe Zerfallszeit wie der An-Zustand, sodass der Aus-Zustand nicht mehr dem trionischen Zerfall zugeordnet werden kann, auch wenn er eine wesentlich geringere Intensität aufweist. Dies wird zurückgeführt auf die Aktivierung von Rekombinationszentren R_D direkt aus dem durch den Laser angeregten Zustand. Da diese *heißen* Elektronen²¹ schneller zerfallen als durch Intrabandrelaxation

¹⁸engl. *Quantum Yield* (QY).

¹⁹Ein Potentiostat mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode bestimmt die relativen Potentiale, während der Strom durch ein Elektrolyt fließt, welches direkten Kontakt zu den NPs besitzt.

²⁰Die Zerfallszeit wird durch eigene Lebensdauer-Messungen bestätigt, wenn auch hier nicht gezeigt.

²¹engl. *hot electrons*.

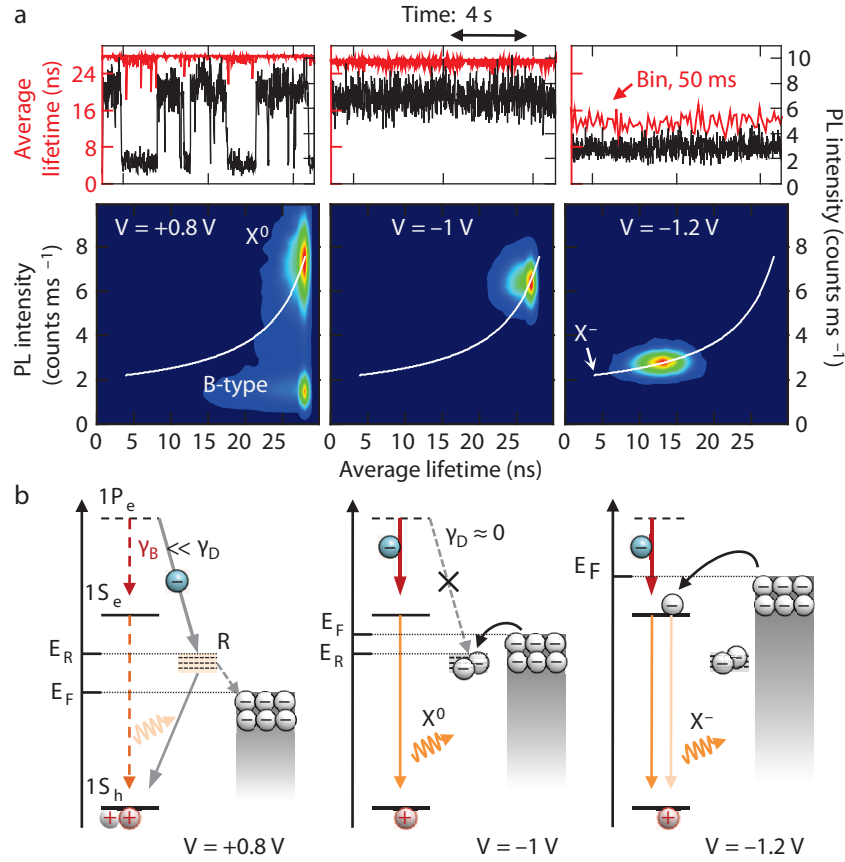


Abbildung 4.10: B-Blinken, übernommen aus [Galland11]. a) PL-Intensitätsverlauf zusammen mit der Lebensdauer. b) Ein Modell zur Erklärung des B-Blinkens. Die Besetzung der Rekombinationszentren R_D entscheidet über die präferierten Zerfallskanäle, was über die Position der Fermi-Energie E_F relativ zur Fallen-Energie E_R eingestellt werden kann. Heiße Elektronen zerfallen bevorzugt über R_D aufgrund von $\gamma_D \gg \gamma_B$, solange diese unbesetzt sind.

($\gamma_{RD} \gg \gamma_{IB}$), wird nur der Bruchteil der weiterhin strahlend zerfallenden Exzitonen als dunkler Zustand mit gleicher Zerfallszeit gesehen [Galland11]. Über das äußere Potential kann nun die Besetzung dieser Rekombinationszentren eingestellt werden. Bei passendem Potential sind alle Zentren besetzt und es existieren keine nicht-strahlenden Zerfallskanäle mehr - das Blinken wird unterdrückt. Bei weiterer Erhöhung des Potentials werden die oberen Elektronen-Zustände bevölkert und trionische Zerfälle sind dominant.

Diese Rekombinationszentren gliedern sich in die Fallenzustände der ursprünglichen Theorien ein und verbessern das Bild des Blinkens. Die reinen Intensitätsbetrachtungen bieten mit den Blink- und Lebensdauermessungen einen guten Hinweis auf die Zerfallskanäle, liefern aber nur ein Teilbild der Wirklichkeit. Erst spektrale Untersuchungen können definitiv zwischen exzitonischen und trionischen Zerfällen unterscheiden, weshalb wellenlängenaufgelöste Messungen unabdingbar für das Gesamtverständnis sind. Vor allem in Bezug auf den Einfluss elektrischer Felder auf das Emissionsverhalten sind diese notwendig, was im nächsten Kapitel detailliert dargestellt wird.

4.5 Spektral aufgelöste Untersuchungen

Die bisherigen Messungen sind prinzipiell ohne Monochromator durchführbar, da spektrale Auflösung nicht notwendig gewesen ist. Abbildung 4.7 zeigt, wie mit dem oben beschriebenen Aufbau auch spektral einzelne NP untersucht werden können. Dazu wird die Spaltbreite minimiert und ein einzelnes, zuvor ausgesuchtes NP mithilfe der Piezo-Aktoren bzw. Mikrometerschrauben im Spalt zentriert.

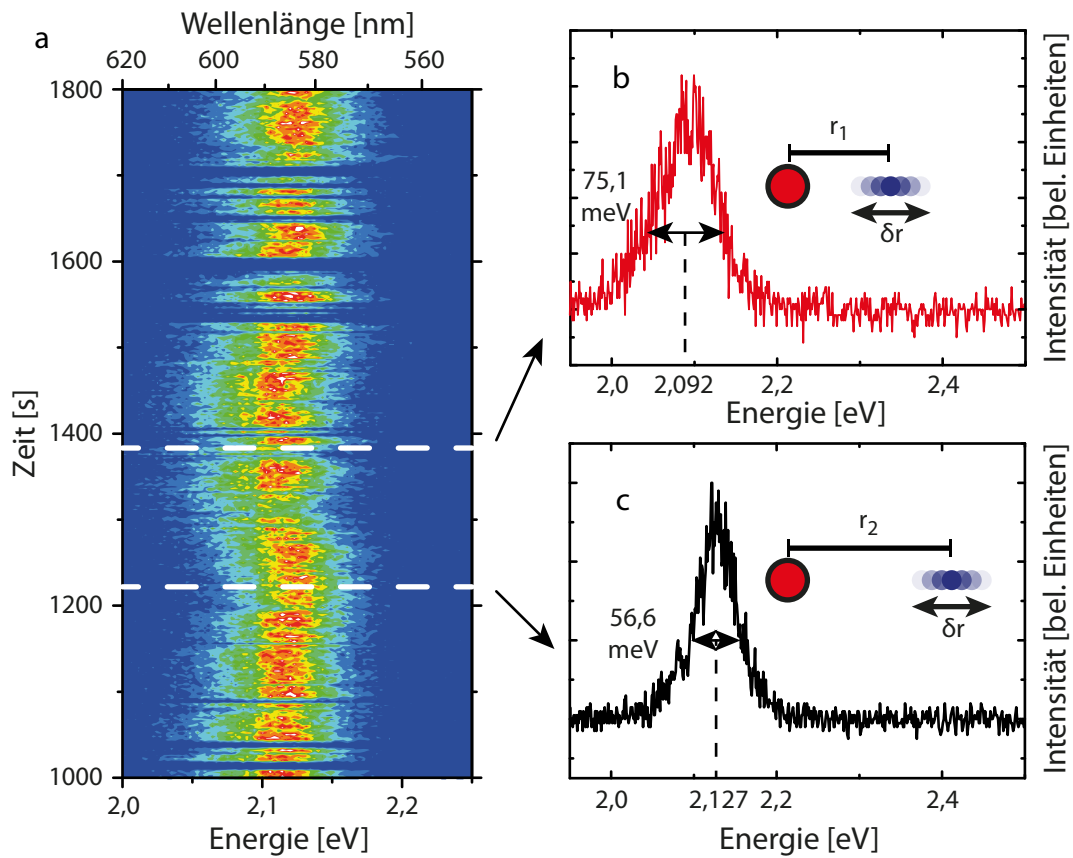


Abbildung 4.11: Spektraler Zeitverlauf eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikels (a) mit zwei Beispielspektren (b) und (c). Die dortigen Insets illustrieren, wie ein Elektron im Abstand r vom Zentrum des NPs und einer konstanten Fluktuation δr eine spektrale Verschiebung der Emissionslinie zu geringeren Energien (eine Rotverschiebung) und eine spektrale Verbreiterung erzeugt. Die Intensität in (a) steigt farblich von blau (gering) zu rot (hoch).

Das Wechseln von Spiegel auf Gitter im Monochromator lässt die PL in X-Richtung spektral aufspalten (s. Übergang von Abb. 4.7c zu 4.7d), während die

Y-Achse weiterhin orts aufgelöst ist. Dadurch ist es sogar möglich, örtlich übereinanderliegende NP gleichzeitig spektral zu vermessen. Auch wird hier deutlich, ob es sich wirklich um ein *einzelnes* NP handelt, da sich ein kleines Ensemble in mehrere Linien aufspaltet. Abbildung 4.11a zeigt einen Ausschnitt einer von mehr als 100 Zeitentwicklungen der Emission eines solchen Einzelpartikels²². Hierbei ist die Intensität von blau (gering) nach rot (hoch) dargestellt. Über die Zeit treten die oben beschriebenen Intensitätsschwankungen und -unterbrechungen auf, doch hier sind auch spektrale Variationen zu erkennen. Die Resonanz-Position zeigt eine *Spektrale Diffusion*²³ [Empedocles99] mit einer charakteristischen Asymmetrie: Starke Verschiebungen werden hauptsächlich zu kleineren Energien beobachtet.

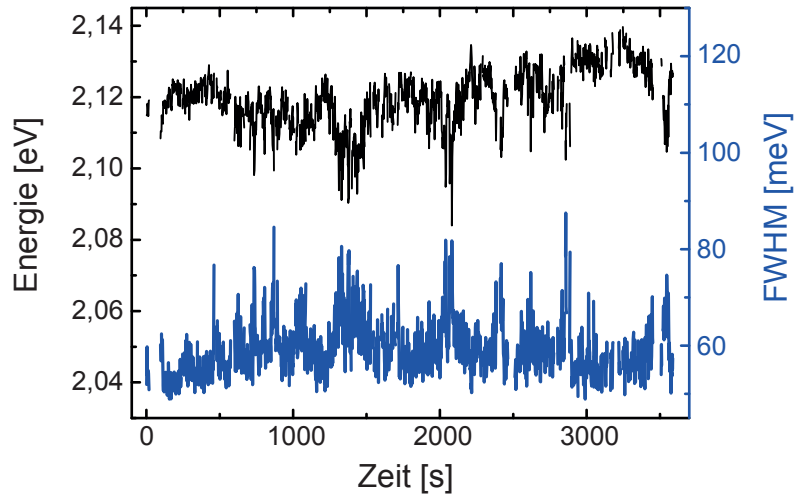


Abbildung 4.12: Zeitverlauf der Emissionslinie (oben, schwarz) und die dazugehörige Linienbreite (unten, blau) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikels bei Raumtemperatur.

Gleichzeitig fluktuiert die Halbwertsbreite der lorentzförmigen Emission mit starken Verschiebungen hin zu größeren Werten. Es ergibt sich eine Korrelation zwischen beiden Variablen, sodass sich die Linienbreite²⁴ vergrößert mit sinkender Emissionsenergie und umgekehrt (s. Abb. 4.12). Abbildung 4.11b und 4.11c zeigen beispielhaft zwei Spektren als Ausschnitt der Zeitentwicklung desselben NPs.

²²Die weiteren Erklärungen richten sich zum Teil nach der selbst verfassten Veröffentlichung Braam *et al.*, *Role of the ligand layer for photoluminescence spectral diffusion of CdSe/ZnS nanoparticles* Phys. Rev. B **88**, 125302 (2013), [Braam13].

²³Auch als engl. *Jitter* bekannt.

²⁴FWHM steht für die Linienbreite, engl. *Full Width at Half Maximum*.

Vergleichbare korrelierte Zeitentwicklungen wurden zwar bereits zuvor an einzelnen CdSe/CdS-Nanodot/Nanodraht-Heterostrukturen [Müller04, Müller05] und CdSe/CdS/ZnS-Vielfachhüllen-NPn beobachtet [Gomez06b], aber im ersten Fall wurde die Erklärung anhand der elongierten Geometrie aufgebaut und im zweiten Fall der dielektrischen Umgebung zugeschrieben. Wie im weiteren Verlauf deutlich wird, sind diesen beiden Voraussetzungen hier nicht notwendig.

Sowohl die PL-Verschiebung als auch die Linienverbreiterung wurden im Rahmen des *Quantum Confined Stark Effects* (QCSE) von Empedocles und Bawendi [Empedocles97] diskutiert, welcher durch die Anwesenheit fluktuierender lokaler elektrischer Felder herrührt. Der QCSE bewirkt eine Energieverschiebung ΔE in der PL-Emission, welche quadratisch von der Feldstärke \mathcal{E} abhängt,

$$\Delta E = \alpha \mathcal{E}^2 \quad , \quad (4.8)$$

mit α als Polarisierbarkeit des eingeschlossenen Exzitons²⁵. Ein zufällig zeitlich fluktuierendes Feld verursacht dadurch eine spektrale Diffusion. Auf Zeitskalen, welche kleiner sind als die experimentelle Integrationszeit, wird diese Diffusion nicht aufgelöst, sondern sich in einem inhomogenen Beitrag δF_{fluc} zur Linienbreite manifestieren. Dies erklärt die beobachtete Korrelation zwischen Linienbreite und PL-Energie, welche deutlich in Abb. 4.12 zu sehen ist. Durch die quadratische Natur der Stark-Verschiebung beeinflussen kleine Feldfluktuationen $\delta \mathcal{E}$ die PL-Energie wesentlich stärker, wenn diese bereits durch ein hohes Feld \mathcal{E} verschoben wird, als wenn sich diese in ihrem Energieextremum befindet, dem Scheitel der QCSE-Parabel. Das wird in Abb. 4.13 dargestellt.

Der Einfluss δF_{fluc} und dessen Abhängigkeit von ΔE folgt direkt aus Gleichung 4.8:

$$\delta F_{\text{fluc}} = \delta(\Delta E) = 2\alpha \mathcal{E} \delta \mathcal{E} = 2\sqrt{\alpha \Delta E} \delta \mathcal{E} \quad . \quad (4.9)$$

Empedocles und Bawendi haben bereits diffundierende Ladungsträger, welche sich in der Nähe oder zumindest nahe dem NP aufhalten, als Ursache für die lokalen elektrischen Felder vermutet [Empedocles97]. Dadurch werden zwei interessante Fragen aufgeworfen:

(1) Befindet sich der Ladungsträger in der ZnS-Hülle, in den Liganden, in der

²⁵Zur Vereinfachung wird der lineare Term eines möglichen Dipols in Gleichung 4.8 eliminiert, indem die Energie und das elektrische Feld auf den Scheitel der Parabel reskaliert werden.

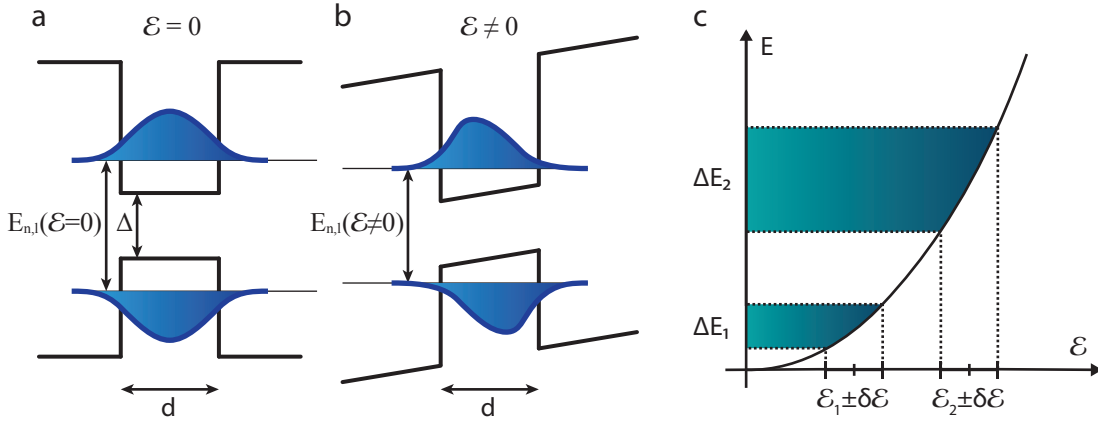


Abbildung 4.13: QCSE. a) und b) Ein elektrisches Feld verkippt sowohl Elektronen- als auch Loch-Wellenfunktion, was nach Fermis Goldener Regel zu einer Verminderung der Intensität aufgrund des geringeren Überlapps führt. Die gleichzeitige Absenkung der Energieniveaus zueinander führt zu einer Rotverschiebung. c) Eine konstante Fluktuation $\delta\mathcal{E}$ führt bei höheren Feldern ($\mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$) zu einer vergrößerten Linienbreite.

einschließenden PMMA-Matrix oder dazwischen, an den entsprechenden Grenzflächen?

(2) Wie beeinflusst das $1/r$ Coulomb-Potential das fluktuierende Feld, wenn die Diffusion des Ladungsträgers zu einem fluktuierenden Abstand r führt?

Die Experimente von Empedocles *et al.* [Empedocles97] können gut erklärt werden unter Annahme einer konstanten Feldvariation $\delta\mathcal{E}$ und Gleichung 4.9, was zu der wurzelförmigen Abhängigkeit $\delta F_{\text{fluc}} \propto \Delta E^{1/2}$ führt. Das ist eine vernünftige Annahme für ein extern angelegtes Feld, aber nicht für die vorliegenden Untersuchungen, welche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sodass die Stark-Verschiebungen durch fluktuierende Ladungen hervorgerufen werden. Wird die Linienbreite als Funktion der Rotverschiebung aufgetragen, ist eine superlineare Abhängigkeit zu erkennen, dargestellt in Abb. 4.14a.

Aufgrund dessen wird ein neues Modell für die Linienverbreiterung entwickelt, welches die r -Abhängigkeit des Coulomb-Feldes beinhaltet. Die Insets in Abb. 4.11b und 4.11c verdeutlichen diesen Zusammenhang schematisch. Ausgangspunkt des Modells sei eine zufällig fluktuierende externe Ladung e außerhalb einer dielektrischen Kugel. Diese erzeugt eine Spiegelladung, welche das elektrische Feld \mathcal{E} im

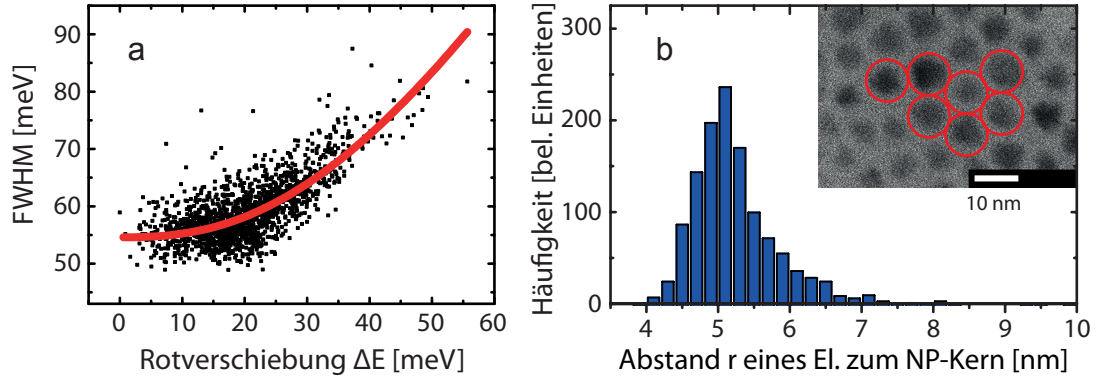


Abbildung 4.14: a) Die FWHM in Abhängigkeit von der Rotverschiebung der Emissionslinie zeigt einen superlinearen Verlauf, welcher mit Gleichung 4.14 angepasst werden kann (dargestellt als rote Linie). b) Verteilung der Abstände r , abgeleitet aus der gemessenen Rotverschiebung in (a), berechnet mithilfe von Gleichung 4.15. Inset: Bild eines Transmissionselektronenmikroskopes (TEM) eines hexagonal dicht gepackten Gitters der untersuchten CdSe/ZnS-Nanopartikel. Die roten Kreise besitzen zur Verdeutlichung der NP-Größen einen Radius von 5 nm.

Inneren in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl $\epsilon_r^{\text{core}} = 9,66$ des Kerns [LB-87] abschwächt. Zudem sitzt die Ladung nicht im Vakuum, sondern wird selbst durch die Dielektrizitätszahl $\epsilon_r^e = 2,5$ ihrer Umgebung [Jiang00] beeinflusst. Es ergibt sich das Feld [Jackson99]

$$\mathcal{E} = \frac{e}{4\pi\epsilon_r^e\epsilon_0 r^2} \frac{3}{2 + \epsilon_r^{\text{core}}/\epsilon_r^e} . \quad (4.10)$$

Der erste Faktor ist die bekannte Feldverteilung einer Punktladung im Dielektrikum, der zweite Faktor ist der Abschwächungskoeffizient, hervorgerufen durch die Spiegelladung. In einem Zeitintervall, welches durch die Integrationszeit des Detektors gegeben ist, wird das Elektron im Mittel eine Distanz δr zurücklegen. Die resultierende Feldfluktuation

$$\delta\mathcal{E} = 2\sqrt{\frac{4\pi\epsilon_r^e\epsilon_0}{e} \frac{3}{2 + \epsilon_r^{\text{core}}/\epsilon_r^e}} \mathcal{E}^{3/2} \delta r , \quad (4.11)$$

zusammen mit Gleichung 4.9, ergibt

$$\delta F_{\text{fluc}} = k(\Delta E)^{5/4} \delta r \quad , \quad (4.12)$$

mit $k = 4\sqrt{\frac{4\pi\epsilon_r^e\epsilon_0}{e} \frac{2+\epsilon_r^{\text{core}}/\epsilon_r^e}{3}} \alpha^{-1/4}$ und der CdSe-NP-Polarisierbarkeit²⁶ $\alpha = 2,65 \times 10^{-35} \text{ C m}^2/\text{V}$ [Empedocles97].

δF_{fluc} ist hier nur der Beitrag zur Linienverbreiterung, welcher durch fluktuierende Ladungen in der Nähe des NPs hinzukommt. Dieser überlagert die bereits vorherrschenden Verbreiterungen δF_{T} , welche durch sowohl homogene als auch inhomogene Mechanismen hervorgerufen werden, sodass sich die Gesamtlinienbreite folgendermaßen ergibt:

$$\text{FWHM} = \delta F = \sqrt{(\delta F_{\text{T}})^2 + (\delta F_{\text{fluc}})^2} \quad (4.13)$$

$$= \sqrt{(\delta F_{\text{T}})^2 + k^2(\Delta E)^{5/2}(\delta r)^2} \quad . \quad (4.14)$$

Die ungestörte Linienbreite δF_{T} (ohne Einfluss jeglicher Fluktuationsverbreiterungen, welche ausschließlich begrenzt ist durch Streuung an optischen Phononen) kann recht einfach als Y-Achsenabschnitt aus der FWHM-Rotverschiebungsauftragung (s. Abb. 4.14a) erhalten werden, da dort für den quadratischen Stark-Effekt $\partial(\Delta E)/\partial \mathcal{E} = 0$ gilt (s. Gleichung 4.8), sodass ein fluktuierendes Feld einen verschwindenden Effekt auf die PL-Position hat. Daraus folgt $\delta F_{\text{T}} = \delta F(\Delta E = 0) = 54 \text{ meV}$, in guter Übereinstimmung mit der Linienbreite von vergleichbaren CdSe-NPn bei Raumtemperatur [Bayer02, Müller04]. Auch die mittlere Positions-Fluktuation δr kann aus einer Anpassung an die Datenpunkte erhalten werden. Wie die durchgezogene Linie in Abb. 4.14a zeigt, gibt es eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment für eine mittlere Ladungsträger-Fluktuation von $\delta r = 1,2 \text{ nm}$ für die gegebene Integrationszeit von $\Delta t = 2 \text{ s}$.

Mit dem quadratischen Stark-Effekt (Gleichung 4.8) und dem Coulomb-Feld einer einzelnen Ladung aus Gleichung 4.10 ist es nun auch möglich, die mittlere

²⁶In der Literatur existiert eine Inkonsistenz in der Definition von α aufgrund uneinheitlicher Benutzung von externen bzw. internen Feldern, sodass es eine Diskrepanz um den Faktor ϵ_r^2 gibt. Elektronen und Löcher der Exzitonen werden von dem effektiven internen elektrischen Feld auseinandergezogen, weshalb sowohl alle Berechnungen als auch α im Rahmen dieser Dissertation konsistent auf internen Feldern beruhen, welche die Dielektrizitätskonstante einschließen.

Distanz r des oszillierenden Ladungsträgers zu berechnen, in Abhängigkeit einer gegebenen Energieverschiebung ΔE :

$$r = \sqrt[4]{\frac{\alpha e^2}{(4\pi\epsilon_r^e\epsilon_0)^2\Delta E} \left(\frac{3}{2 + \epsilon_r^{\text{core}}/\epsilon_r^e}\right)^2} . \quad (4.15)$$

Abbildung 4.14b zeigt die statistische Verteilung von r , berechnet für alle Energieverschiebungen aus Abb. 4.14a. Es ist eine deutlich ausgeprägte, schmale gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung zu sehen, welche ihr Maximum bei 5 nm und eine Halbwertsbreite von 0,9 nm besitzt. Werden die Unsicherheiten von α und ϵ_r mit in Betracht gezogen, liegt das Maximum zwischen 4 nm und 5,6 nm.

Dies kann direkt verglichen werden mit den Ausmaßen der NP. Laut Hersteller besitzen die NP einen CdSe-Kernradius von 2 nm, eine ZnS-Hülle von ca. 1 nm und eine Ligandendicke von etwa 2 nm. Diese Ausmaße werden sowohl durch die PL-Emissionsenergie als auch durch Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM) Messungen von dicht gepackten NP-Schichten bestätigt. Letztere sind im Inset von Abb. 4.14b zu sehen, in welchem rote Kreise mit einem Durchmesser von 10 nm die übereinstimmenden Ausdehnungen der NP verdeutlichen.

Wird nicht nur die Position des Emissionsmaximums, sondern auch die Form, Breite und deren Unsicherheiten mit in die Rechnungen genommen, ergibt sich die Schlussfolgerung, dass sich die diffundierende Ladung höchstwahrscheinlich innerhalb der Liganden befindet, welche sich von 3 bis 5 nm erstrecken, oder direkt an deren Grenzfläche zur Matrix aus PMMA. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit einer Reihe von anderen Beobachtungen, sowohl eigener Untersuchungen als auch denen anderer Autoren. Die büstenartige Struktur der Liganden ist voraussichtlich wesentlich ungeschützter gegenüber Ladungsdiffusion als sowohl das kristalline CdSe/ZnS als auch die PMMA-Matrix. Der Einschluss der Ladung in den Liganden wird unterstützt von den Ergebnissen von Gomez *et al.* [Gomez06b], aus denen hervorgeht, dass die PL-Fluktuation unabhängig von der dielektrischen Konstante des umgebenden Polymers ist. Außerdem bestätigt es die Erkenntnisse, dass die Ladungsdiffusion an oder in der Nähe der NP-Oberfläche stattfindet [Empedocles97, Müller04, Müller05]. Zudem kann dies auch die Grundlage sein, dass die optischen Eigenschaften von CdSe-NPn verbessert sind, deren Hüllendicke vergrößert ist und somit die Liganden weiter außen liegen [Chen08]. Wichtig

ist zu erwähnen, dass sowohl eine innere Untergrenze (das CdSe/ZnS-NP) als auch eine äußere Obergrenze (die PMMA-Matrix) notwendig zur Erklärung der Statistik in Abb. 4.14b sind. Freie Ladungsträgerbewegung würde zu einer Diffusion führen, welche das Elektron unendlich weit vom NP entfernt. Das würde zu einer breiteren Wahrscheinlichkeitsverteilung in Richtung höherer Werte führen, da die Zustandsdichte nach außen hin immer weiter zunimmt. Numerische Simulationen bestätigen diese These und deuten unter Betracht der Form, Verteilung und Position auch auf die Präsenz nur eines einzelnen Elektrons hin. Im Folgenden wird dies näher erläutert.

Das Histogramm beruht auf der Annahme, dass das im Kern herrschende Feld von einem *einzelnen* äußeren fluktuierenden Elektron hervorgerufen wird. Ein beliebiges Feld \mathcal{E} kann aber auch von zwei oder mehr Elektronen erzeugt werden, welche sich gemeinsam in einem leicht vergrößerten Abstand zum Kern befinden²⁷. Somit kann aus der Kenntnis des reinen elektrischen Feldes an einem Punkt nicht fehlerfrei auf die Anzahl der felderzeugenden Ladungsträger geschlossen werden. Im Gegensatz dazu deutet die *Verteilung* der zeitlich variierenden Felder sehr wohl auf die Menge der Ladungsträger hin, da sich diese gegenseitig kompensieren oder verstärken können und damit eine andere Statistik erzeugen. Aus diesem Grund wird eine Simulation erstellt, welche den Einfluss zweier sich zufällig bewegnender Elektronen berechnet.

Ausgangspunkt ist die Coulombsche Feldverteilung

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\vec{r} - \vec{r}_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^3} \quad . \quad (4.16)$$

Wie bereits oben ausgeführt, erzeugt eine punktförmige Ladung außerhalb einer dielektrischen Kugel eine Spiegelladung, welche das Feld im Inneren in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl abschwächt. Durch den Einfluss der Umgebung, in der sich das Elektron befindet, folgt schließlich der Abschwächungskoeffizient $\frac{3}{2+\epsilon_{\text{Kern}}/\epsilon_{\text{außen}}}$ [Jackson99, Braam13]. Die Annahme der Simulation ist nun, dass ein Elektron, wie auch durch die Messungen angedeutet, in den Liganden liegt, während nun ein zweites in nahezu beliebigem Abstand zum Kern simuliert wird, um seinen Einfluss zu testen. Dessen Dielektrizitätszahl wird zunächst aufgrund

²⁷Ohne Betrachtung der dielektrischen Abschirmungen wäre dies bei zwei Elektronen nach Coulomb ein um $\sqrt{2}$ vergrößerter Abstand.

des großen Abstandes als die der Matrix angenommen. Sowohl die Abstände als auch die Dielektrizitätszahlen können in der Simulation angepasst werden, so dass die beiden Elektronen komplett unabhängig voneinander sind. Damit folgt für das im Inneren des Kerns erzeugte Feld zweier äußerer Elektronen

$$\vec{E}_{\text{in},2e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e}{\epsilon_L} \frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_L} + \frac{e}{\epsilon_{M,L}} \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{|\vec{r} - \vec{r}_2|^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_{M,L}} \right] \quad (4.17)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e}{\epsilon_L} \frac{r_1 \vec{e}_r}{r_1^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_L} + \frac{e}{\epsilon_{M,L}} \frac{r_2 \vec{e}_x}{r_2^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_{M,L}} \right] \quad (4.18)$$

Die Indizes K, L, und M stehen für Kern, Ligand und Matrix am Ort $\vec{r} = \vec{0}$ des Kerns, während \vec{e}_r , \vec{e}_x und \vec{e}_z Basisvektoren sind (s. Kapitel 8.1 des Anhangs). Aufgrund der Kugelsymmetrie wird angenommen, dass ein Elektron den festen Ortsvektor \vec{e}_x besitzt und sich das zweite mit \vec{e}_r bewegen kann.

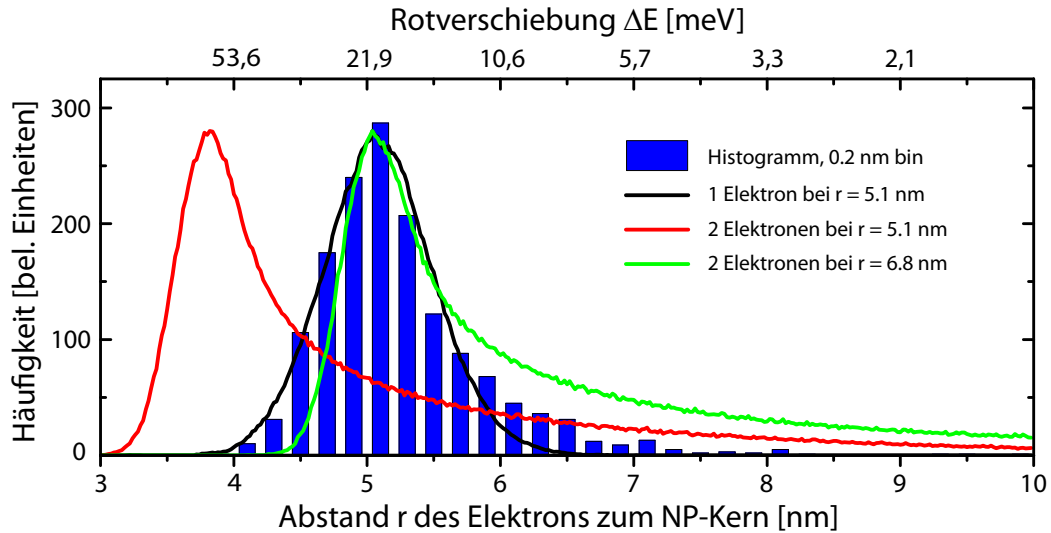


Abbildung 4.15: Histogramm (blau) und Simulation der Abstandsverteilung, wie ein Elektron (schwarz) und zwei Elektronen (rot und grün) sie hervorrufen würden. Die Simulation zeigt, dass hauptsächlich ein Elektron für die Verteilung verantwortlich ist und nur ein geringer Einfluss von weiter entfernten Elektronen eine leichte Asymmetrie hervorruft.

Die Kombination beider Felder erzeugt eine effektive Rotverschiebung ΔE , welche direkt mit den Messergebnissen verglichen werden kann. Laut Gleichung 4.15 ist die Umrechnung zwischen dem Abstand r eines einzelnen Elektrons und der

Verschiebung ΔE bijektiv, weshalb auch simulierte und gemessene Abstände direkt miteinander verglichen werden können. Diese Vorgehensweise hat mehrere Vorteile: Die benötigten Gleichungen lassen sich leicht reduzieren (s. unten), die Simulation ist konsistent mit der Theorie, da eine mittlere Schwankungsbreite δr gewählt werden kann, und die Auftragung der Verteilung ist leicht vergleichbar und anschaulich. Sie ist weiterhin legitim, da gleichzeitig die Verschiebung ΔE aufgetragen und verglichen wird (s. Abb. 4.15). Eine derart berechnete Statistik sagt aus, welche Abstandsverteilung ein *einzelnes* Elektron haben müsste, um die gemessene Feldverteilung zu erzeugen. Somit kann über die Verteilung auf die Anzahl und Position der Ladungsträger zurückgeschlossen werden. Zur Berechnung dieser Statistik eines einzelnen Elektrons (mit Abstand r_x) entsteht folgende Bedingung

$$\vec{E}_{\text{in},2e} = \vec{E}_{\text{in},1e} \quad (4.19)$$

$$\left| \frac{e}{\epsilon_L} \frac{r_1 \vec{e}_r}{r_1^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_L} + \frac{e}{\epsilon_{M,L}} \frac{r_2 \vec{e}_x}{r_2^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_{M,L}} \right| = \frac{e}{\epsilon_L} \frac{r_x}{r_x^3} \frac{3}{2 + \epsilon_K/\epsilon_L} \quad (4.20)$$

$$\left| \frac{\vec{e}_r}{r_1^2} \frac{1}{2\epsilon_L + \epsilon_K} + \frac{\vec{e}_x}{r_2^2} \frac{1}{2\epsilon_{M,L} + \epsilon_K} \right| = \frac{1}{r_x^2} \frac{1}{2\epsilon_L + \epsilon_K} \quad (4.21)$$

$$\frac{\vec{e}_r}{r_1^2} + \underbrace{\frac{2\epsilon_L + \epsilon_K}{2\epsilon_{M,L} + \epsilon_K}}_{=c} \frac{\vec{e}_x}{r_2^2} = \frac{1}{r_x^2} \quad , \quad (4.22)$$

woraus folgt

$$r_x = \left[\frac{1}{r_1^4} \sin^2 \theta + \left(\frac{1}{r_1^2} \cos^2 \theta + \frac{c}{r_2^2} \right)^2 \right]^{-1/4} . \quad (4.23)$$

θ ist der relative Winkel zwischen den zwei simulierten Elektronen. Die ϕ -Abhängigkeit fällt aufgrund der Kugelsymmetrie weg. Nun können beliebige Verteilungen für zwei Elektronen eingesetzt und die resultierende Verteilung kann mit der gemessenen verglichen werden. Dies lässt Rückschlüsse auf die reale Anzahl der beteiligten Elektronen zu.

Abbildung 4.15 zeigt drei ausgewählte Simulationen zusammen mit dem Histogramm aus der Messreihe in Abhängigkeit von r . Zur zusätzlichen Vergleichbarkeit ist auch die Rotverschiebung ΔE als weitere x-Achse eingezeichnet. Die schwarze Kurve repräsentiert ein Elektron mit einem Gauß-verteilten mittleren Abstand von 5,1 nm zum Kern und ein weiteres bei gleichartig verteilten 20 nm.

Letzteres hat durch die stark abfallende Coulomb-Wechselwirkung einen verschwindend geringen Einfluss auf die Felder, sodass die berechnete Verteilung näherungsweise einen Gauß zeigt. Dieser stimmt für kleine Abstände des Elektrons zum Kern sehr gut mit den Messwerten überein und unterstützt die bisherigen Theorien. Nähert sich das zweite Elektron allerdings auf den gleichen Abstand an wie das erste, verschiebt sich die Verteilung und wird asymmetrisch, wie die rote Kurve zeigt. Wird zudem noch der Abstand beider Elektronen verändert, um die Verschiebung zu kompensieren, bleibt die Asymmetrie erhalten und übersteuert das Histogramm in Richtung großer Werte. Daraus folgt, dass die Verteilung nicht von zwei Elektronen stammen kann, welche in etwa denselben Abstand zum Kern haben. Sie muss folglich von hauptsächlich einem *einzelnen* Elektron stammen, welches den Stark-Shift hervorruft. Die im Histogramm erkennbare leichte Asymmetrie stammt vermutlich von einem oder wahrscheinlich mehreren Elektronen mit größerem Abstand zum Kern, welche lokal in der Matrix gefangen sind oder von dort aus via hopping-transport [Fernee10] kleine Feld-Fluktuationen im CdSe-Kern erzeugen.

4.6 Photooxidation

Die Schlussfolgerung, dass die Ladungsfluktuation außerhalb des kristallinen Kerns stattfindet, wird zusätzlich durch PL-Messungen von einzelnen CdSe-NPn bestätigt, welche dem Prozess der Photooxidation unterliegen²⁸.

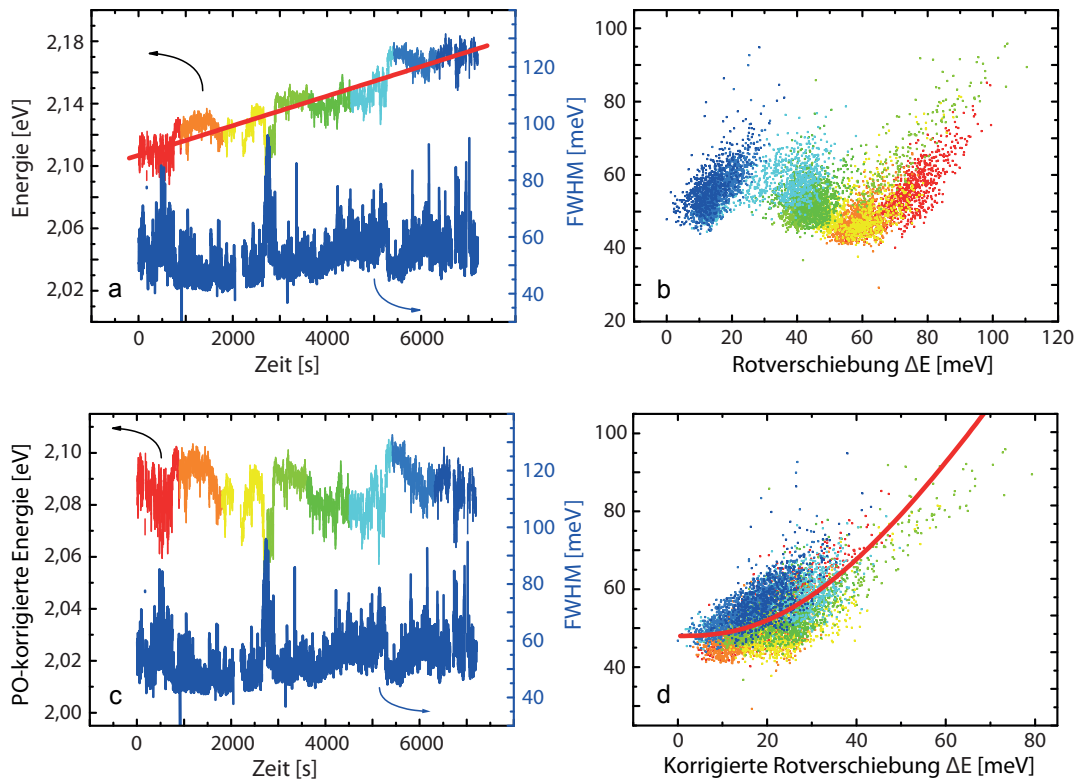


Abbildung 4.16: Spektrale Diffusion und Linienbreite eines einzelnen CdSe/ZnS-NPs unter Einfluss von Photooxidation, welche die Emissionslinie zu höheren Energien verschiebt (blueing). a) Zeitverlauf der Emissionsenergie und FWHM mit einer linearen Anpassung, um die Blauverschiebung zu kompensieren. b) Die FWHM in Abhängigkeit der Rotverschiebung für die Messung aus (a). c) Dieselben Daten aus (a) abzüglich der linearen Energieverschiebung. d) Auswertung der Daten in (c) wie in Abb. 4.14a. Die durchgezogene Linie entspricht der gleichen dortigen Anpassung, bei der nur der Linienbreiten-Achsenabschnitt $\Delta F_T = 49$ meV leicht angepasst wurde.

²⁸Einige der folgenden Daten wurden in enger Zusammenarbeit mit dem von mir betreuten Diplomanden Andreas Mölleken erhalten und ausgewertet [Mölleken12].

Abbildung 4.16a zeigt das Emissionsmaximum und die dazugehörige Halbwertsbreite eines Einzelpartikels in Abhängigkeit der Zeit, analog zu Abb. 4.12, unter Umgebungsbedingungen. Zusätzlich zur bereits beschriebenen Antikorrelation ist ein monotoner Drift zu höheren Energien zu erkennen, welcher durch die rot durchgezogene Linie verdeutlicht wird. Dieser ist unabhängig von der Fluktuation der Halbwertsbreite. Während der gesamten Beobachtungszeit von zwei Stunden verschiebt sich die PL-Emissionsenergie um etwa 70 meV; Drifts bis zu 150 meV wurden bei anderen Proben beobachtet, wie z.B. in Abb. 4.17a. Messungen an anderen NPn zeigen, dass diese Blauverschiebung, welche auch als *blueing* bezeichnet wird [vanSark02, Ito08, Lee09], irreversibel ist. Die Blauverschiebung wird von einer langsamen Verringerung der PL-Intensität begleitet, bis die NP schließlich ausbleichen und die PL verschwindet. Hier sei zu erwähnen, dass die Zeitskalen hier sowohl für das blueing als auch für das Ausbleichen viel größer sind als in der Literatur angegeben, in der die NP normalerweise innerhalb von Sekunden oder Minuten aufhören zu leuchten [vanSark02, Ito08]. Das kann dadurch erklärt werden, dass die hier verwendete Beleuchtungsstärke von ca. 20 W/cm^2 um Größenordnungen geringer ist als bei den in der Literatur zu findenden Experimenten.

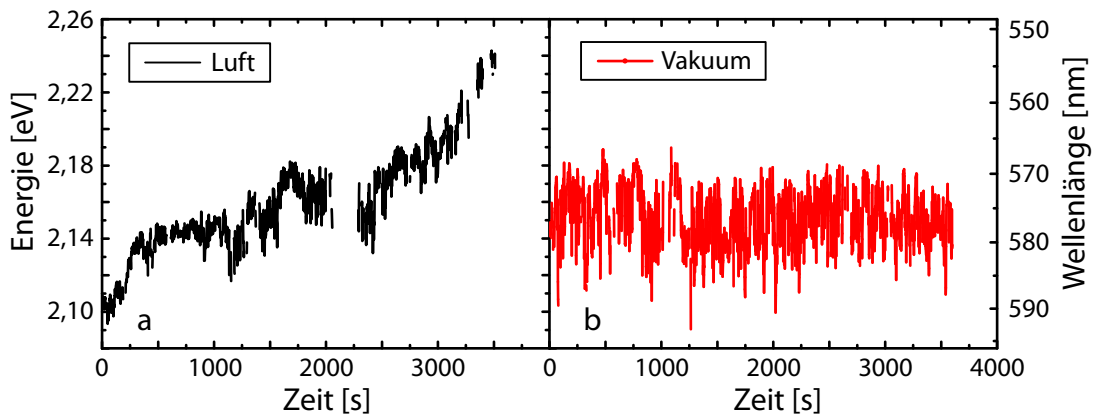


Abbildung 4.17: Vergleich der spektralen Diffusion eines einzelnen CdSe-NPs zwischen Luft und Vakuum. Über die Zeit schiebt die Emissionsenergie in Luft zu größeren Werten, während sie im Vakuum nur um einen konstanten Wert schwankt. Dies deutet auf einen Sauerstoff-Einfluss hin.

Zusätzlich zur Blauverschiebung sind die ladungsinduzierten Fluktuationen weiterhin präsent. Eine mögliche Korrelation zwischen Emissionsenergie und Linienbreite wird aber maskiert durch den kontinuierlichen Drift, wie Abb. 4.16b zeigt. Um den Zeitverlauf deutlich zu machen, sind die Datenpunkte farbcodiert, entsprechend der Färbung in Abb. 4.16a von rot (um 0 s) nach blau (um 7200 s). Für jede Farbe bzw. jedes Zeitintervall ist eine Korrelation in Abb. 4.16b zu erkennen. Um dies zu verdeutlichen, wird eine lineare Blauverschiebung angenommen (die rote Ausgleichsgerade in 4.16a) und von den Datenpunkten abgezogen, sodass Abb. 4.16c entsteht. In diesem korrigierten Datenset sticht die Korrelation wesentlich deutlicher heraus und die einzelnen Farben zeigen bei der Auftragung der Halbwertsbreite über der korrigierten Verschiebung in Abb. 4.16d denselben Verlauf. Die dortige Anpassungsfunktion zeigt das gleiche Verhalten wie in Abb. 4.14a, bei dem keine Blauverschiebung existiert, mit dem einzigen Unterschied der minimalen Linienbreite von $\Delta F_T = 49 \text{ meV}$. Die mittlere Ladungsträger-Fluktuation δr ist hingegen gleich geblieben. Das bestätigt die gute Übereinstimmung mit dem vorgestellten Modell für diesen einfachen linearen Ansatz und zeigt, dass die Blauverschiebung und die Korrelation zwischen Energie und Halbwertsbreite zwei unabhängige Vorgänge sind.

Die kontinuierliche Blauverschiebung bei beständiger Beleuchtung kann durch Photooxidation des inneren CdSe-Kerns erklärt werden, welcher bis zu 1 nm seines Durchmessers einbüßt [vanSark02]. Der resultierende verstärkte Quanteneinschluss verschiebt die Emissionsenergie zu kleineren Wellenlängen. Abb. 4.17b zeigt, dass sich das blueing komplett unterdrücken lässt, wenn die Partikel unter Vakuum beleuchtet werden. Hierbei ergibt sich eine Übereinstimmung mit Messungen von Ozasa *et al.* [Ozasa07]. Eine hinreichend dicke PMMA-Schicht funktioniert auch, da sie den Sauerstoff in der Luft von den NPn fernhält. Von allen 24 NPn, die im Vakuum untersucht wurden, hat keines eine permanente Blauverschiebung gezeigt, während dies bei etwa der Hälfte der 47 mit PMMA beschichteten und unter Umgebungsbedingungen beobachteten NPn der Fall war. Aufgrund der zufälligen Verteilung der NP innerhalb der umgebenden PMMA-Schicht, variiert die schützende Schicht von NP zu NP, da die NP selbst einen Durchmesser von ca. 10 nm und die PMMA-Schicht eine Dicke von ca. 20 nm besitzen. Die Ergebnisse deuten auf eine unvollständige Bedeckung jener CdSe-NP mit PMMA hin, bei denen blueing auftritt, sodass eine Wechselwirkung mit dem

Sauerstoff in der Luft stattfindet.

Es ist dabei wichtig anzumerken, dass Photooxidation im allgemeinen *nicht* linear ist, wie experimentelle Daten anderer CdSe-NP deutlich zeigen (s. Abb. 4.17a). Anpassungen höherer Ordnung, welche zu den entsprechenden Messungen passen, liefern aber die gleichen Resultate bezüglich F_T , δr und der Korrelation wie oben dargestellt.

Die Tatsache, dass das blueing von den zufälligen Fluktuationen gut getrennt werden kann, ohne die Korrelation zwischen PL-Emissionsenergie und Halbwertsbreite zu stören, zeigt, dass die Dynamik der fluktuierenden Ladung unabhängig von der Oxidation des NPs ist. Dies bestärkt die Schlussfolgerung, dass sich die wandernde Ladung, welche die spektrale Diffusion und die Linienbreitenveränderung hervorruft, innerhalb der Liganden und der Grenzfläche zur Matrix aufhält.

4.7 Induzierter Stark-Effekt

Der Stark-Effekt gilt nicht nur für fluktuierende Ladungen in der Nähe des NPs wie oben gezeigt, sondern auch für den Fall eines von außen angelegten elektrischen Feldes. Um dies zu zeigen, wird der Probenaufbau variiert und um entsprechende metallische Kontakte erweitert, wie Abb. 4.18 zeigt.

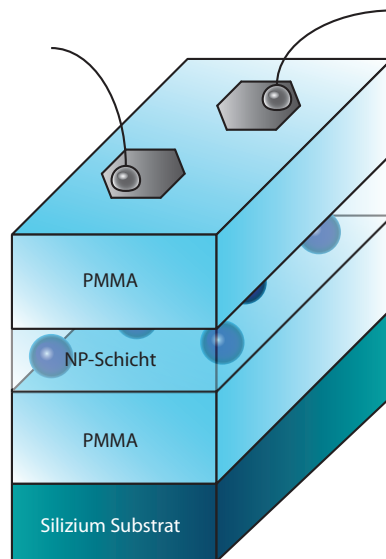


Abbildung 4.18: Schematischer Aufbau für das Anlegen eines elektrischen Feldes an einzelne NP oder kleine Ensembles. Die Kontakte sind Nickel-Chrom und entartet dotiertes Silizium, während die PMMA-Schichten dafür sorgen, dass keine Ladungen direkt in die NP fließen.

Der Rückkontakt besteht aus entartet dotiertem Silizium und der Frontkontakt aus einer aufgedampften Nickel-Chrom-Legierung. Diese ist etwa 10 nm dick, um transparent genug für die Spektroskopie zu sein. Sie besteht zudem aus vielen separaten Flächen, um einzelne Bereiche getrennt voneinander untersuchen zu können bei gleichzeitiger Minimierung von Leckströmen. Zwischen den PMMA-Schichten befinden sich die NP, wobei die Dicke der NP-Schicht über $E = U/d$ einen Einfluss auf die Stärke des angelegten Feldes hat. Beim verwendeten Probendesign der vorhergehenden Kapitel waren die NP zufällig innerhalb einer PMMA-Schicht verteilt. Das war dort vorteilhaft für die Maximierung des PL-Signals, ist hier hingegen nicht sinnvoll, da eine Berührung der Kontakt-

Schichten (Nickel-Chrom und Silizium) mit den NPn vermieden werden muss, um Ladungstransfer zu verhindern. Deshalb wird zwischen NP-Schicht und Vorder- bzw. Rückkontakt jeweils eine Puffer-PMMA-Schicht gesetzt. Gemeinsam besitzen die Ebenen eine Dicke von etwa $d = 30$ nm, bestätigt durch Höhenprofilmessungen an lithographisch strukturierten Proben mittels Rasterkraftmikroskopie [Niemöller13]. So liegen die NP zentral zwischen den Kontakten ohne diese zu berühren, sodass die NP alle gleichartig das elektrische Feld spüren.

Eine angelegte Spannung verschiebt die Emissionswellenlänge der NP aufgrund des Stark-Effektes (s. Kapitel 4.5), welcher im Folgenden untersucht wird. Die exzitonische Anregung findet dabei analog zu Kapitel 4.4 und Abb. 4.6 statt²⁹, sodass einzelne NP oder kleinere Agglomerate separiert und detektiert werden können. Für jede angelegte Spannung wird der Leckstrom durch das PMMA gemessen und ein Spektrum aufgenommen. Die Messreihe findet zur besseren Reproduzierbarkeit automatisiert statt, wobei ein LabView-Programm die Steuerung übernimmt. So wird sukzessiv die Spannung durchgefahen und die entstehenden Spektren mit einer Gauß-Kurve angepasst. Maximum, Intensität und Halbwertsbreite werden zur Hysteresese-Minimierung³⁰ über mehrere Durchläufe gemittelt und zusammen mit dem Strom in Abb. 4.19 dargestellt.

Der Strom zeigt den typischen Verlauf eines Leckstroms durch ein Dielektrikum. Dieser zeigt, dass die Spannung vor allem zwischen ± 3 V hauptsächlich am Dielektrikum abfällt und der Durchbruch nicht vor ± 4 V geschieht. Gleichzeitig zur Spannung ist auch das elektrische Feld als X-Achse angegeben. Dabei werden zur Berechnung konsequent *interne* Felder benutzt, d.h. $E_{\text{int}} = \frac{U}{d} \frac{1}{\epsilon_r}$, und die Energieverschiebung wird relativ zum spannungsfreien Spektrum ($U = 0$ V) dargestellt. Es zeigen sich die bereits oben diskutierten Abhängigkeiten: Mit steigender Spannung bzw. steigendem Feld schiebt die Emissionsenergie zu geringeren Werten (Rotverschiebung), unabhängig von der Polung. Die Halbwertsbreite steigt gleichermaßen durch den stärkeren Einfluss der Fluktuation bei höheren Feldern (QCSE s. Abb. 4.13). Währenddessen sinkt die Intensität durch den geringeren Überlapp der Elektron-Loch-Wellenfunktionen und die damit verbundene Verringerung der optischen Rekombinationswahrscheinlichkeit nach Fermis

²⁹Breitflächige Anregung zum Auffinden von NPn, Verschieben des zu untersuchenden NPs auf den Detektionspunkt des Aufbaus und darauffolgende Spektroskopie.

³⁰Es gibt eine kleine Hystereseschleife der Spektren beim Durchfahren der Spannungen, welche lokal eingefrorenen Ladungen und ihren Feldern zugeschrieben wird.

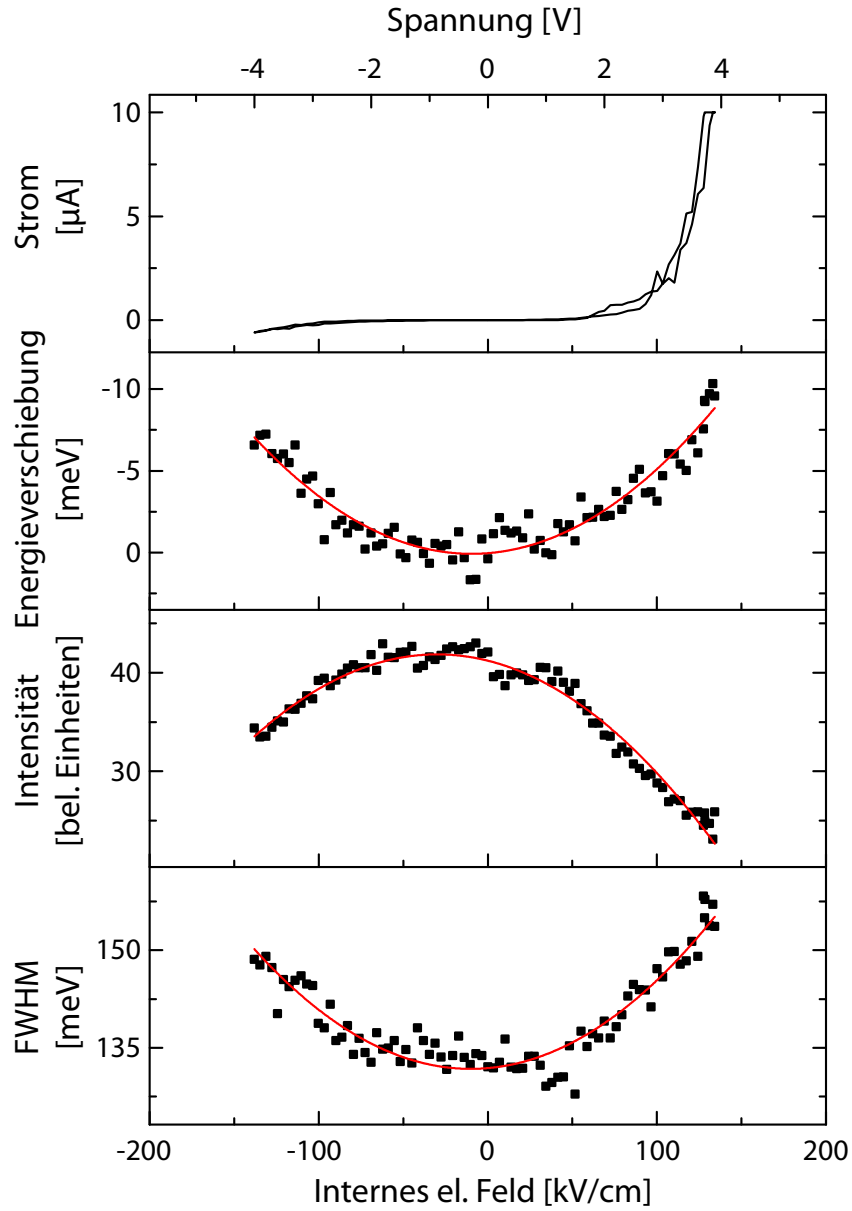


Abbildung 4.19: Gemessener Strom sowie angepasste Energieverschiebung, Intensität und Halbwertsbreite der Spektren in Abhängigkeit von der Spannung bzw. des internen elektrischen Feldes. Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt, dass das Feld zwischen ± 3 V hauptsächlich an den Partikeln abfällt. In diesem Intervall zeigt sich der quadratische Stark-Shift, welcher die Emissionslinie ins Rote verschiebt, während die Halbwertsbreite fluktuationsbedingt steigt und die Intensität durch den geringeren Überlapp der Wellenfunktionen abnimmt.

Goldener Regel. Die Kombination dieser Beobachtungen spricht eindeutig für die erfolgreiche Implementierung einer Struktur, welche den Stark-Effekt ausnutzt. Damit kann aus der Krümmung der Energieverschiebung die Polarisierbarkeit berechnet werden. Die quadratische Anpassung liefert eine Polarisierbarkeit von

$$\alpha \approx (1,39 \pm 0,06) \times 10^{-35} \frac{\text{Cm}^2}{\text{V}} \quad . \quad (4.24)$$

Die hier bestimmten Werte liegen innerhalb der Fehlertoleranz der von Empedocles *et al.* gemessenen Polarisierbarkeit von $\alpha = (2,65 \pm 1,53) \times 10^{-35} \text{Cm}^2/\text{V}$ [Empedocles97]. Die Abweichung vom Mittelwert kann durch einen leicht anderen Kerndurchmesser erklärt werden. Im Rahmen der Unsicherheit der getroffenen Annahmen ist die Übereinstimmung gut, da ähnliche Fehlergrößenordnungen auch bei der Schichtdickenbestimmung zu finden sind. Eine abweichende Polarisierbarkeit betrifft natürlich auch die Auswertung in Kapitel 4.5. α hat allerdings nur einen geringen Einfluss auf die Abstandsverteilung durch die $\alpha^{1/4}$ -Abhängigkeit, sodass der selbstgemessene Wert das Maximum der Verteilung auf 4,4 nm schiebt. Dies bestärkt die Deutung der Ladungsfluktuation innerhalb der Liganden sogar noch weiter, sodass alle vorhergehenden Aussagen und Deutungen korrekt bleiben.

Damit ergibt sich ein konsistentes Bild des Spektralverhaltens von CdSe-NPn. Einzelne Ladungen in der Nähe des NPs verursachen durch ihre Positionsfluktuationen eine Verschiebung und Verbreiterung der Emissionslinie, während ein von außen angelegtes Feld diese Emission zusätzlich beeinflussen kann. Unter Anwesenheit von Sauerstoff kann eine Photooxidation des Kerns diesen Effekt zudem überlagern.

5 Silizium-Nanopartikel

Das zweite der drei großen Themen dieser Dissertation ist die zeitliche und spektrale Untersuchung von Silizium-Nanopartikeln (Si-NP). Analog zu Kapitel 4 werden die allgemeinen Grundlagen zunächst auf Si-NP erweitert, wonach deren Herstellungsmethoden kurz erläutert werden. Der Schwerpunkt der darauffolgenden Kapitel liegt bei der Bestimmung der temperaturabhängigen Lebensdauern verschiedener Si-NP-Sorten, aus denen sowohl auf die exzitonische Struktur als auch auf die Qualität des Einschlusspotentials geschlossen werden kann. Ein Großteil der Ergebnisse wurden in enger Zusammenarbeit mit Robert Niemöller erhalten [Niemöller15], den ich im Rahmen einer Masterarbeit betreut habe.

5.1 Bandstruktur

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur und besitzt eine kovalante Bindung zu den jeweils vier nächsten Nachbarn. Abb. 5.1 zeigt die konventionelle Einheitszelle, wobei das eingezeichnete Tetraeder die Bindungen zu den nächsten Nachbarn andeutet.

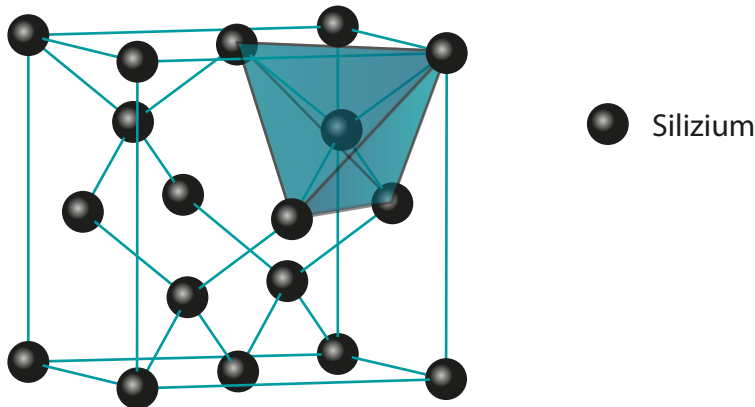


Abbildung 5.1: Diamantstruktur am Beispiel von Silizium. Das gekippte Tetraeder stellt die Bindung zu den nächsten Nachbarn dar.

Die tetraedrischen Bindungsverhältnisse der sp^3 -Hybridisierung haben zur Folge, dass die unteren Teilbänder voll besetzt sind, während das Leitungsband oberhalb

der Bandlücke leer bleibt [Ibach09] und damit die Voraussetzungen für einen Halbleiter erfüllt. Im Gegensatz zum CdSe (Kapitel 4.1) ist Silizium ein *indirekter* Halbleiter. Bei diesem liegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht am selben Ort der Brillouin-Zone. Letzteres befindet sich in $\Gamma X = [100]$ -Richtung, sodass für eine Rekombination von Elektron und Loch nach Kapitel 2.2 nicht nur die Energie $\Delta E = E_g$ stimmen muss, sondern auch der Impulsübertrag Δk durch ein zusätzliches Phonon zur Verfügung gestellt werden muss (s. Abb. 5.2a), was die Wahrscheinlichkeit des Übergangs drastisch reduziert.

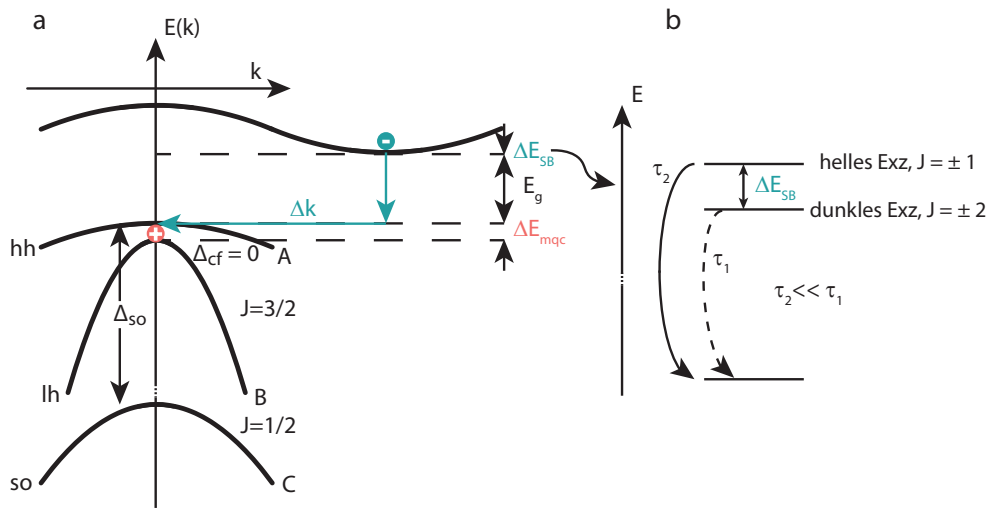


Abbildung 5.2: a) Bandstruktur vom indirekten Halbleiter Silizium. Das Valenzband ist in die drei Subbänder A, B und C, bzw. schwere Löcher (hh), leichte Löcher (lh) und split-off-Löcher (so) aufgespalten, deren Abstand mit zunehmenden Quanteneinschluss steigt. Eine Rekombination von Elektron und Loch benötigt zusätzlich zur Bandlückenenergie einen phononischen Impuls Δk . b) Das Leitungsband ist aufgespalten, sodass es zwei mögliche exzitonische Zerfälle gibt: helle mit $\Delta J = \pm 1$ und dunkle mit $\Delta J = \pm 2$.

Wie beim CdSe ist das Valenzband beim Silizium durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten in die Subbänder $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$, allerdings nur um geringe $\Delta_{so} = 44 \text{ meV}$. Hier gibt es durch die Anwesenheit nur einer Atomsorte kein Kristallfeld ($\Delta_{cf} = 0$). Es existiert allerdings eine weitere Aufspaltung, deren Energie ΔE_{mqc} durch den quantenmechanischen Einschluss im NP hervorgerufen wird. Dies wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

5.2 Quantenmechanischer Einschluss

Ladungsträger unterliegen in Si-NPn ebenso wie in CdSe-NPn einem quantenmechanischen Einschluss, weshalb alle Betrachtungen und Folgerungen aus Kapitel 4.2 gültig bleiben, wobei nur die Materialparameter angepasst werden müssen. Damit gilt auch Gleichung 4.7, weshalb die Rekombinationsenergie mit $1/(a^2 m^*)$ skaliert. Schwere und leichte Löcher besitzen unterschiedliche effektive Massen, so dass deren Bänder durch den unterschiedlich starken Einfluss des Quantum Confinements aufspalten. Mit den effektiven Massen für schwere und leichte Löcher ergibt sich so eine lh - hh -Bandaufspaltung von ca. 470 meV für NP mit einem Radius von 2 nm. Für eine thermische Anregung ist dieser Abstand zu groß, weshalb die Löcher im betrachteten Temperaturbereich stets ins Band der schweren Löcher relaxiert sind. Damit findet die Rekombination nur über die schweren Löcher statt.

Exzitonen in Silizium-NPn bilden sich folglich aus Elektronen mit Spin $S_e = 1/2$ (Bahndrehimpuls $L_e = 0$) und schweren Löchern mit Spin $S_{hh} = 1/2$ (Bahndrehimpuls $L_{hh} = 1$) [Lüttjohann07]. Der Gesamtdrehimpuls ergibt sich durch L-S-Kopplung [Lipari77] zu $J_e^z = \pm 1/2$ und $J_{hh}^z = \pm 3/2$, wodurch für die Exzitonen vier mögliche Kombinationen entstehen, $J_X = \pm 1$ und $J_X = \pm 2$. Die zugehörigen Energieniveaus sind um ΔE_{SB} leicht aufgespalten und in Abb. 5.2b dargestellt. Eine Rekombination von Elektron und Loch sendet ein Photon aus, welches ein Boson mit Spin $S_{\text{ph}} = \pm 1$ ist. Folglich ist nur der Übergang mit $J_X = \pm 1$ erlaubt, während der mit $J_X = \pm 2$ Dipol-verboten ist [Reboredo00]. Letzterer hat damit eine wesentlich längere Lebensdauer und wird deshalb als *dunkles* Exziton bezeichnet, im Gegensatz zum energetisch höher liegenden *hellen* Exziton (s. Abb. 5.2b). Der energetische Unterschied wird vor allem in den Kapiteln der Temperaturabhängigkeit wichtig, da die thermische Besetzung einen großen Einfluss auf die strahlende Rekombinationsrate hat.

Zusätzlich zur rein theoretischen Herangehensweise haben Delerue *et al.* eine semi-empirische Größenabhängigkeit der Emissionsenergie entwickelt. Diese basiert auf einer Anpassung an Datenpunkten, die mit der LCAO-Methode für optische Bandlücken berechnet wurden. Es folgt die Größenabhängigkeit der Emissionsenergie

$$E = E_g + \frac{3,73 \text{ eV}}{d[\text{nm}]^{1,39}} = E_g + \frac{1,42 \text{ eV}}{a[\text{nm}]^{1,39}} \quad (5.1)$$

mit der Si-Bandlücke $E_{g, \text{Si}} = 1,17 \text{ eV}$ [Delerue93, Ledoux00] und dem NP-Radius a des Kerns. Abb. 5.3 zeigt eine Auftragung der Gleichung 5.1. Es ist ersichtlich, dass Si-NP einen kleineren Radius als 2 nm besitzen müssen, um im Sichtbaren zu emittieren. Erst unterhalb von 0,75 nm steigt die Emissionsenergie ins Ultraviolette.

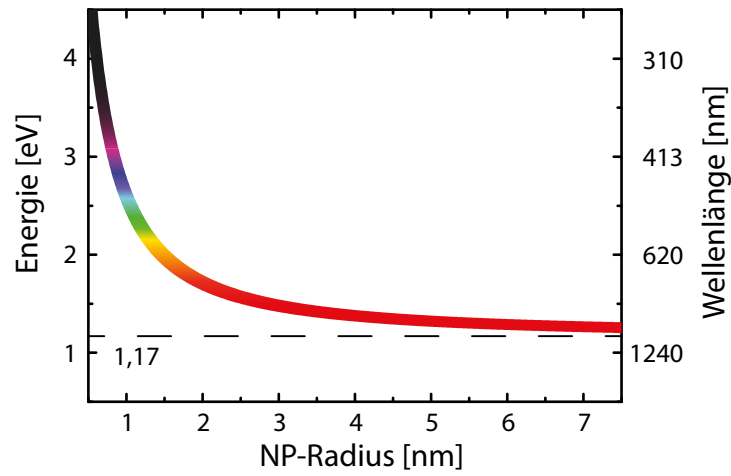


Abbildung 5.3: Berechnete Emissionsenergie von Silizium-NPn in Abhängigkeit ihres Kern-Radius nach Gleichung 5.1. Ab ca. 2 nm ist der Quanteneinschluss so groß, dass die Emissionsenergie ins Sichtbare schiebt, bis diese unter 0,75 nm ins Ultraviolette gelangt.

Nichtstrahlende Rekombinationspfade sind in Si-NPn wesentlich wahrscheinlicher als strahlende. Die dennoch erstaunlich hohe Effizienz der Photolumineszenz basiert dabei auf der geringen Wahrscheinlichkeit, ein solches Rekombinationszentrum innerhalb des NPs zu finden [Delerue93]. Wird bei Si-NP-Ensembles die gleiche Defektdichte wie beim Volumenmaterial angenommen, ist diese so gering, dass viele NP weder lokalisierte Störstellen noch Fremdatome besitzen. Damit emittieren hauptsächlich solche NP, deren Kerne aus reinem Silizium bestehen, während solche mit Fehlstellen, Versetzungen oder Dotierungen durch die nicht-strahlenden Rekombinationen kaum detektiert werden.

5.3 Herstellung

Silizium-Nanopartikel können auf verschiedene Arten hergestellt werden, welche in die zwei Kategorien *bottom-up* und *top-down* unterteilt werden. Im ersten Fall werden die NP bausteinartig aus Atomen zusammengesetzt, während bei letzterem ein Festkörper zerteilt wird. Ein Beispiel für das top-down-Verfahren ist die Laser-Ablation, bei der ein hochfrequenter Femtosekunden-Pulslaser die Oberfläche eines nahezu beliebigen Festkörpers abträgt [Barcikowski13]. Leistung, Pulsdauer und Frequenz entscheiden über die erhaltene Größenverteilung [Jeschke02], welche z.B. bei Gold bereits auf wenige Atomlagen genau eingestellt werden kann. Der Vorteil dieser Methode ist die direkte Einbringung der NP in Lösung, da dazu der Festkörper nur vom passenden Lösungsmittel bedeckt sein muss. Solange dieses transparent für den Laserstrahl ist, können nahezu beliebige Festkörper-Lösungsmittel-Kombinationen erzeugt werden.

Für Silizium ist eine weitere bewährte Methode das elektrochemische Ätzen von Wafern in Fluorwasserstoff [Bley96]. Die angelegte Spannung sorgt für ein stark anisotropes Ätzen, bei dem sich Kanäle durch den Wafer ziehen und sogenanntes *poröses Silizium* ausbilden. Rein statistisch werden so NP mit einer recht breiten Größenverteilung erzeugt.

Bei bottom-up-Methoden wird die Selbstassemblierung bzw. Selbstorganisation von Atomen ausgenutzt. Eine thermische Methode ist das Wachsen von Si-NPn aus unterstöchiometrischen SiO_x -Schichten mit $x < 2$ [Dal Negro03]. Die Einbringung des Substrats in einen Ofen bei ca. 1200°C erzeugt eine Phasen-Segregation, bei der sich Quarz (also SiO_2) bildet. Da nicht genug Sauerstoff im Festkörper vorhanden ist, um diesen komplett in Quarz zu verwandeln, bilden sich lokal Stellen mit reinem Silizium, welche durch nachfolgendes Ätzen mit HF herausgelöst werden können.

Eine weitere beliebte Methode ist die Herstellung von Si-NPn in der Gasphase, bei der ungewollte Reaktionen der Radikale mit Lösungsmitteln unterbunden werden, wie es beim Ätzen auftreten kann. Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Si-NP wurden alle in der Gasphase hergestellt, diejenigen mit einer Oxid- oder Dodecen-Hülle in der Arbeitsgruppe von Prof. Hartmut Wiggers (Universität Duisburg-Essen) und die mit einer Fluor-Hülle in der Arbeitsgruppe

von Prof. Uwe Kortshagen (University of Minnesota, USA). Die Herstellung folgt dem Schema in Abb. 5.4.

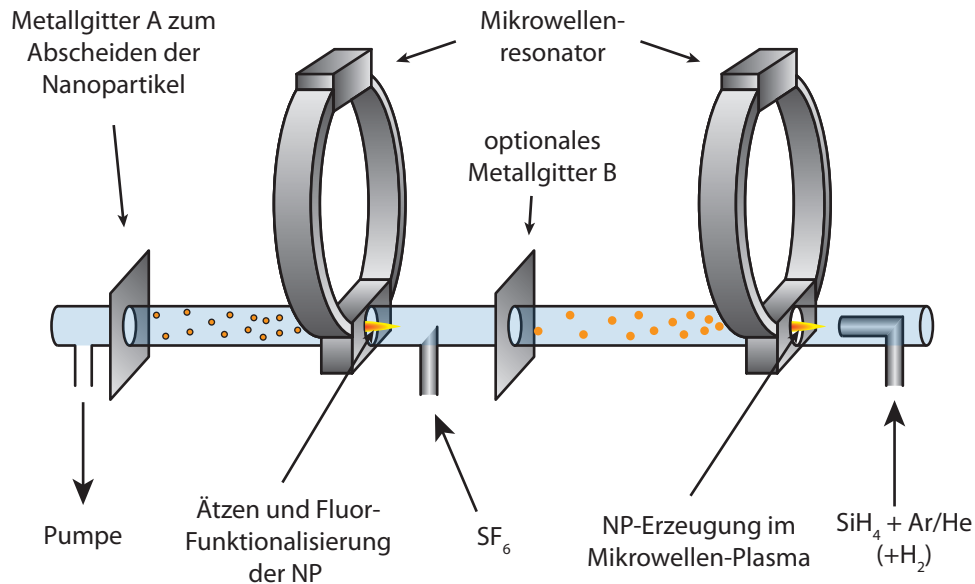


Abbildung 5.4: Gasphasen-Herstellung von Si-NPn. Der Precursor Silan wird mithilfe eines Mikrowellenresonators in Radikale aufgespalten, welche sich anschließend zu einigen Si-NPn zusammenfügen und am Metallgitter B sammeln. Die Erweiterung um einen zweiten Resonator in Verbindung mit dem Precursor Schwefelhexafluorid ätzt und beschichtet die NP mit einer Fluor-Hülle, welche deren optischen Eigenschaften verändert.

Zur Herstellung der NP wird Silan (SiH_4) zusammen mit den Schutzgasen Argon und Helium in einen Glaszylinder geleitet. Beim Passieren des Mikrowellenresonators wird ein kaltes Plasma gezündet, welches die Moleküle ionisiert und die Elektronen auf ca. 35.000 K erhitzt, während die Ionen 'kalt' bleiben [Mangolini05]. Das Auftreffen der freien heißen Elektronen auf die Ionenrümpfe spaltet das Silan in Radikale, deren Silizium-Atome sich zu kleinen Kristalliten zusammensetzen, während sich der übrige Wasserstoff auf deren Oberfläche setzt. NP-Größe und -Verteilung lassen sich über Gasfluss, Menge, Druck und eingebrachter Mikrowellenleistung einstellen. Werden die NP nun am Metallgitter B aufgefangen, besitzen sie einen kristallinen Kern mit einer Wasserstoff-Passivierung³¹, welche

³¹Bei genügend hohem Wasserstoffanteil im Ausgangs-Gasgemisch.

an der Luft nur wenige Minuten hält, bis die Hülle zu oxidieren beginnt [Liu94]. Die Oxidation verringert den Kerndurchmesser und schiebt durch den stärkeren Quanteneinschluss die Emissionsenergie der NP zu höheren Energien. Auch wenn dieser Prozess selbstregulierend sein soll [Liu94], zeigten die Si-NP mit Oxid-Hülle, welche im Rahmen der Dissertation genauer untersucht wurden, erst nach Jahren der Lagerung unter UV-Beleuchtung Photolumineszenz. Dies kann an verbesserten Si-SiO₂-Grenzflächen liegen oder auf eine Hüllenmodifikation hindeuten, welche Sauerstoff-transparent ist.

Ist eine solche amorphe Oxid-Hülle unerwünscht, können die NP vor (z.T. auch nach³²) dem Kontakt mit der Luft funktionalisiert werden, d.h. sie erhalten eine zusätzliche Hülle, welche sie vor dem direkten Kontakt mit Sauerstoff schützt. Eine Möglichkeit ist die Dodecen-Funktionalisierung [Gupta11]. Die langkettigen Moleküle setzen sich senkrecht auf die Oberfläche, sodass sie das NP wie die Stifte einer Bürste bedecken und damit andere Verbindungen blockieren. Eine weitere Möglichkeit bietet die Absättigung der freien Oberflächen-Bindungen³³ mit Fluor. Dazu wird das Gitter B in Abb. 5.4 entfernt und ein zweiter Mikrowellenresonator sowie eine weitere Zuleitung hinzugefügt. Die obige Herstellung der Si-NP bleibt somit weiter bestehen, sodass die NP im Quarzrohr weiter in Richtung des zweiten Resonators fliegen, nun zusammen mit beigefügtem Schwefelhexafluorid (SF₆) [Liptak09]. Dieses wird dort in freie Radikale aufgespalten, welche sich auf die Oberfläche der Si-NP setzen. Diese lösen zum Teil einzelne Silizium-Atome und bilden flüchtiges SiF₂ oder SiF₄ [Flamm81], was effektiv den Kern ätzt, sowie stabile Oberflächenverbindung wie SiF. Nach dem Abscheiden auf dem Metallgitter A sowie dem Aussetzen der NP an Luft findet eine weitere Reaktion statt. Die Oberfläche baut Sauerstoff ein zu Si-O-Si- und O_x-SiF_y-Verbindungen. Im Gegensatz zu einer reinen Oxid-Hülle lässt diese keinen weiteren Sauerstoff durch [Liptak09], sodass die Quanteneffizienz über Jahre hinweg bei knapp 50% bleibt [Liptak12]. Zum einfacheren Verständnis wird diese Hülle im Folgenden nur als 'Fluor-Hülle' bezeichnet.

Abb. 5.5 zeigt hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie- (HRTEM) Bilder von Si-NPn, welche durch die oben beschriebenen Methoden hergestellt wurden [Liptak09]. Links sind Si-NP mit einer amorphen Hülle aus SiO₂ zu sehen,

³²Mit etwas Aufwand kann die Hülle auch nach Sauerstoffkontakt ersetzt und funktionalisiert werden [Gupta11].

³³engl. *dangling bonds*.

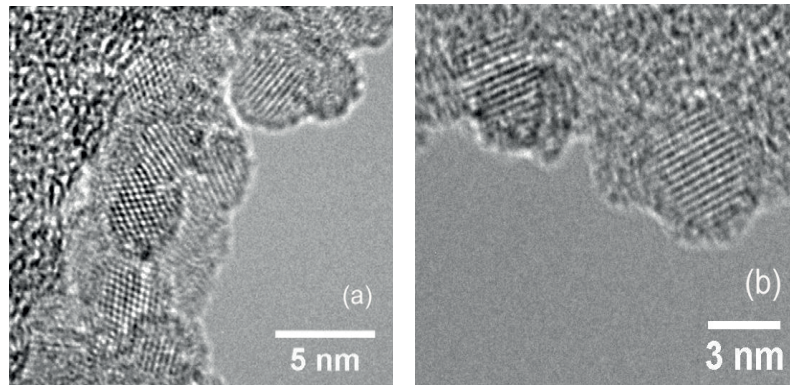


Abbildung 5.5: HRTEM-Aufnahmen von Si-NPn mit amorpher Oxid-Hülle (a, links) und Fluor-Hülle (b, rechts), entnommen aus [Liptak09]. Beide Partikelsorten zeigen einen kristallinen Kern, aus dem die PL emittiert wird. Die Hüllen bilden dabei unterschiedliche Einschusspotentiale.

während rechts die Oberfläche mit Fluor funktionalisiert wurde. Beide besitzen einen kristallinen Si-Kern von wenigen Nanometern Durchmesser. Dieser ist nach der zweiten Behandlung leicht geschrumpft, hat aber weiterhin einen intakten Kern und eine vollständige Hülle.

5.4 Zeitaufgelöste Messungen zur Lebensdauerbestimmung

Die Untersuchung der Exzitonen-Lebensdauer in Abhängigkeit der Nanopartikel-Funktionalisierung, ihrer Größe, sowie von der eingestrahnten Laserleistung und der Temperatur ist das Hauptthema der folgenden Kapitel. Dazu wird zunächst das Prinzip der Lebensdauerbestimmung vorgestellt.

Prinzipiell wird ein NP-Ensemble durch einen Laserpuls in einen angeregten Zustand versetzt und dann die Zeit gemessen, bis ein Photon emittiert wird. Abb. 5.6 zeigt den verwendeten Ablauf. Ein Dauerstrichlaser wird durch einen Akusto-optischen Modulator (AOM) geleitet, welcher durch den Rechteckpuls eines Funktionsgenerators gesteuert wird. Dadurch wird das Dauerstrichsignal des Lasers in periodische Pulse verwandelt, im vorliegenden Fall in $500\text{ }\mu\text{s}$ lange Anregungspulse mit einer Wiederholfrequenz von 500 Hz. Der Puls wird so breit eingestellt, dass sich das Ensemble in einem Gleichgewichtszustand befindet, um

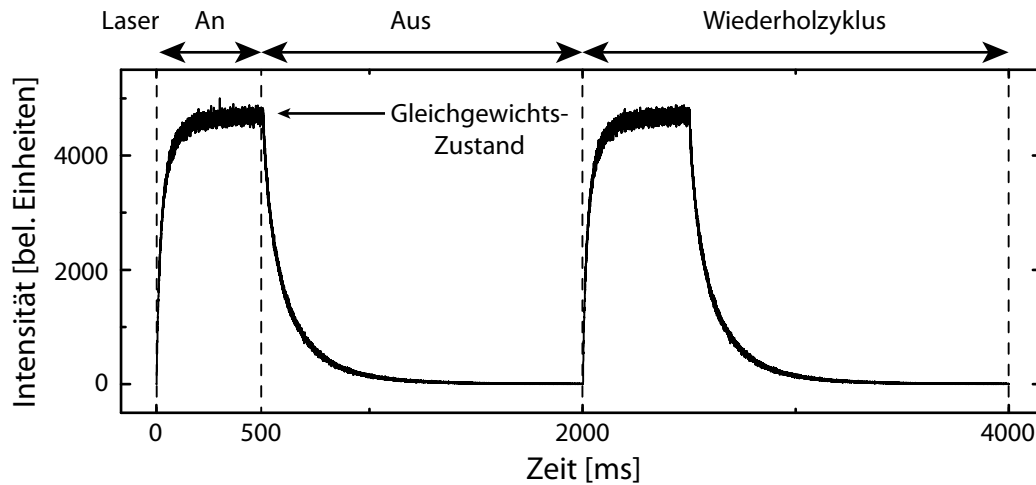


Abbildung 5.6: Zeitabhängige Intensität eines Si-NP-Ensembles zur Messung der Lebensdauer. Der Laser wird gepulst betrieben, mit $500\ \mu\text{s}$ An- und $1500\ \mu\text{s}$ Aus-Phase. Dies wird so oft wiederholt, bis die Lebensdauer mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt werden kann.

die Intensität zu maximieren³⁴. Nach Ablauf der $500\ \mu\text{s}$ triggert der Funktionsgenerator gleichzeitig den AOM zum Unterbrechen des Strahls und die Avalanche Photodiode (APD) zur Detektion. Die Zeit zwischen Trigger und Detektion wird in ein Histogramm aufgenommen und die Messung so oft wiederholt, bis sich eine rauscharme Statistik ergibt. Die Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls richtet sich dabei nach der Lebensdauer des angeregten Zustands, welche durch eine Anpassung an die Messdaten erhalten werden kann. Abb. 5.7 zeigt zwei Beispiele von Anpassungen, zum einen mit einem biexponentiellen Zerfall und zum anderen mit einem gestreckt exponentiellen Zerfall.

Aus Kapitel 5.4 wissen wir, dass der Zerfall mindestens biexponentiell sein muss aufgrund der Aufspaltung in ein helles und ein dunkles Exziton. Die Anpassung in Abb. 5.7a zeigt aber leichte Abweichungen, da es auch nichtstrahlende Zerfälle gibt, welche die Gesamtlebensdauer beeinflussen. Eine Anpassung mit drei Lebensdauern oder höherer Ordnung ist nicht sinnvoll, da diese zu fehleranfällig

³⁴Diverse Untersuchungsreihen bei verschiedenen Temperaturen haben gezeigt, dass die Pulslänge keinen großen Einfluss auf die Ensemble-Lebensdauer hat. Damit kann die Pulsbreite so eingestellt werden, dass das Signal-Rausch-Verhältnis optimiert wird.

sind aufgrund zu vieler Fitparameter. Sinnvoller ist eine Anpassung mit einem gestreckt exponentiellen Zerfall

$$I_{\text{PL}}(t) = C \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad , \quad (5.2)$$

welcher eine mittlere Lebensdauer aller möglicher Rekombinationsarten liefert [Zatryb11]. Die Konstante β mit $0 \leq \beta \leq 1$ entspricht einem Streckungsfaktor und geht bei $\beta = 1$ in einen monoexponentiellen Zerfall über. Weiterhin ist diese Funktion auch passender für eine breite Größenverteilung mit verschiedenen Zerfallszeiten.

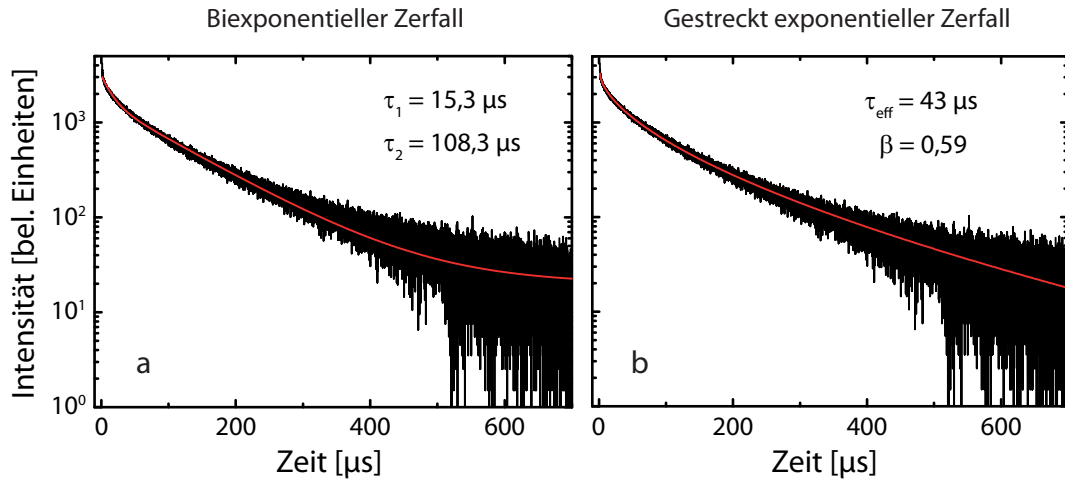


Abbildung 5.7: Zerfall der Si-NP-PL, logarithmisch aufgetragen. Zum Vergleich ist eine Anpassung mit einem biexponentiellen (a) und gestreckt exponentiellen Zerfall (b) dargestellt.

Abb. 5.7b zeigt die gute Übereinstimmung, deren Anpassung im weiteren Verlauf benutzt wird. Es wird sich zeigen, dass aus der mittleren Lebensdauer sowohl die strahlenden als auch die nichtstrahlenden Lebensdauern extrahiert werden

können und allein dies schon die Anpassung rechtfertigt.

Die mittlere Lebensdauer berechnet sich dabei durch

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{I_{\text{PL}}(0)} \int_0^\infty I_{\text{PL}}(t) dt \quad (5.3)$$

$$= \frac{1}{C} \int_0^\infty C \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right] dt \quad (5.4)$$

$$= \frac{\tau_0}{\beta} \cdot \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (5.5)$$

mit der Gammafunktion Γ (s. Gleichung 8.7). Aus der Lebensdauer kann direkt die Rekombinationsrate $R_{\text{PL}} = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}}$ berechnet werden, welche die Anzahl der rekombinierenden Exzitonen pro Zeiteinheit angibt. Eine Betrachtung der Raten hat den Vorteil, dass die Gleichungen weniger komplex erscheinen, was die Lesbarkeit deutlich verbessert. Aus diesem Grund wird im Folgenden hauptsächlich von Zerfallsraten gesprochen.

5.5 Einzel-Nanopartikel-Spektroskopie und wellenlängenaufgelöste Größenselektion

Bisher wurde die Lebensdauer eines Ensembles betrachtet. Innerhalb dieses existiert durch eine gewissen Größenverteilung der Partikel eine Mischung von verschiedenen Zerfallszeiten. Die Überlagerung manifestiert sich somit auch in den Anpassungsparametern, weshalb eine Betrachtung von Einzelpartikeln sinnvoll ist. Abb. 5.8 zeigt das Spektrum eines einzelnen Silizium-NPs (b) und zusammen mit einem Ensemblespektrum im Vergleich (a).

Das Einzelspektrum hat eine Halbwertsbreite von 9,62 meV bzw. 2,6 nm, benötigt aber für die 75 Counts eine Integrationszeit von 10 Minuten. Diese schmale Halbwertsbreite bestätigt die Ergebnisse anderer Gruppen [Sychugov05], welche die gleiche oder längere Integrationszeit benötigt haben, um ein vergleichbares Spektrum zu erhalten. Eine Lebensdauerbestimmung eines Einzelpartikels ist damit ohne Verstärkung der Intensität utopisch. Besser wäre dagegen eine monochromatische Größenverteilung, also eine Trennung des Ensembles.

Der Intensitätsvergleich in Abb. 5.8a zeigt zum einen, dass das Nanopartikel eine sehr schmale Halbwertsbreite im Vergleich zum Ensemble besitzt, und zum ande-

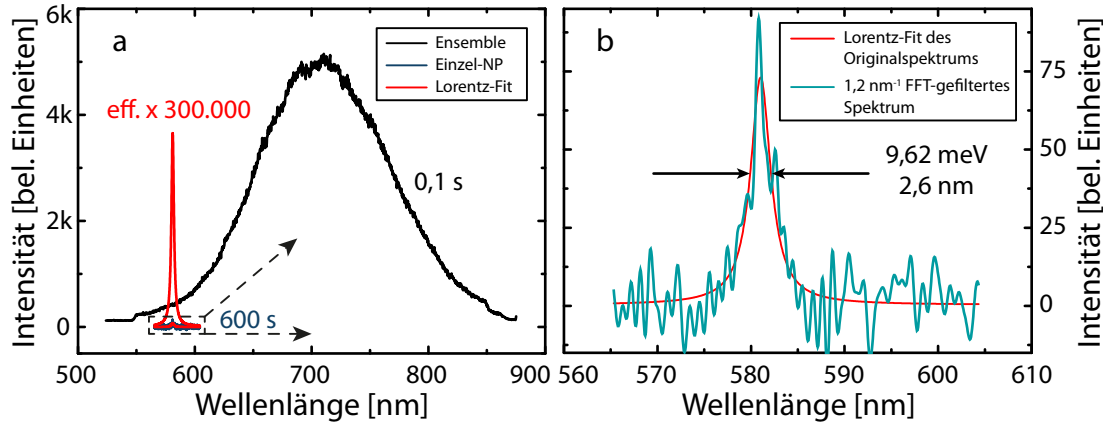


Abbildung 5.8: a) Ensemblespektrum (schwarz) und Einzelnanopartikel-Spektrum (blau). Zum besseren Vergleich ist eine angepasste Lorentz-Kurve verstärkt eingezeichnet. Der Verstärkungsfaktor beinhaltet die jeweiligen Integrationszeiten. b) FFT-gefiltertes Einzelspektrum mit Lorentz-Kurve zur Verdeutlichung der geringen Halbwertsbreite von unter 10 meV.

ren, dass die Ensembleintensität selbst an ihrem Ausläufer um 5 Größenordnungen stärker strahlt als das Einzelpartikel. Die verstärkte Lorentz-Kurve entspricht 300.000 NPn der gleichen Größe, wenn für diese die gleiche Integrationszeit wie beim Ensemble gewählt wird. Dies bestätigt die Menge der Partikel, die nötig sind, um ein solches Spektrum zu erzeugen. Damit sind dort auch genügend NP einer Größe, welche gleichzeitig untersucht werden können. Eine mechanische oder chemische Trennung anhand der Größe ist prinzipiell sehr aufwändig, wobei hier eine höhere Genauigkeit gewünscht wird als mit aktuellen Methoden möglich ist [Klimov10]. Das liegt vor allem an der starken Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Größe, s. Abb. 5.3. Deshalb wird hier eine spektroskopische Trennung bevorzugt. Unter der Annahme, dass zwei NP, die bei der selben Energie emittieren, auch dieselbe Größe haben, entspricht eine Wellenlängenselektion einer Größenselektion. Mit dem in Kapitel 3 vorgestellten Aufbau ist es möglich, den zu untersuchenden Wellenlängenbereich durch den Einsatz einer Detektionsfaser stark einzugrenzen. Bei der Verwendung eines Kerndurchmessers von $d_{LWL} = 105 \mu\text{m}$, einer Auflösung der CCD von $c_{CCD} = 0,262 \text{ nm/Pixel}$ und einer

Pixelbreite $b_{\text{Pixel}} = 20 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ ergibt sich ein betrachteter Wellenlängenbereich von

$$\Delta\lambda = c \cdot \frac{d_{\text{LWL}}}{b_{\text{Pixel}}} = 1,377 \text{ nm} \quad . \quad (5.6)$$

Damit ist die spektrale Auflösung genauer als die Breite eines Einzelpartikels bei 85 K. Wird dies auf die Größe des NPs umgerechnet, würde das einer Änderung des Radius von 1,37 pm entsprechen, was weit geringer als die Ausdehnung eines Silizium-Atoms ist. Folglich wird ein Sub-Ensemble spektroskopiert, welches unter den gemachten Annahmen aus gleich großen NPn besteht.

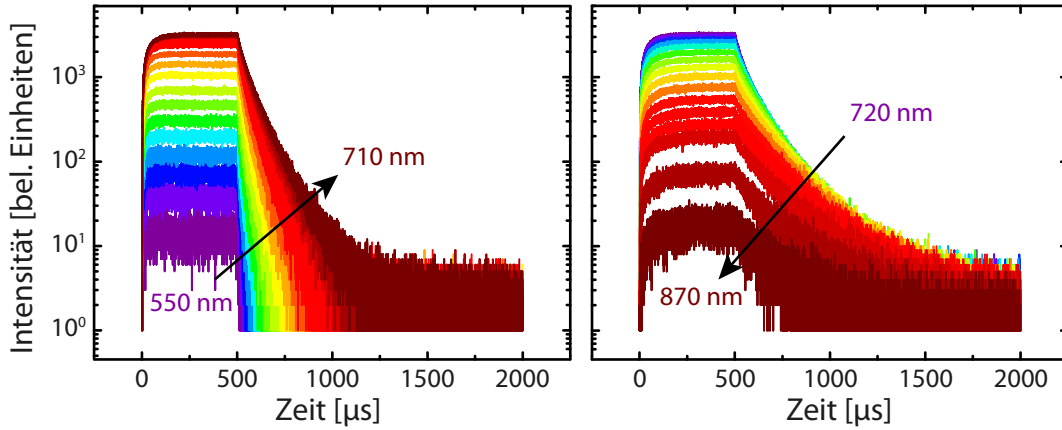


Abbildung 5.9: Wellenlängenaufgelöster Zerfall der Silizium-NP-PL. Von 550 bis 870 nm ist anhand der Steigung deutlich zu erkennen, dass die Lebensdauer zunimmt.

Abb. 5.9 zeigt die Ergebnisse einer solchen wellenlängenaufgelösten Lebensdauer-Messung. Zur besseren Übersicht ist diese in zwei Bereiche unterteilt, links von 550 bis 710 nm und rechts von 720 bis 870 nm. Die Integrationszeit wurde bei jeder Messung gleich gehalten, sodass die Intensitäten am Gleichgewichtszustand verglichen werden können. Die Intensität vergrößert sich zunächst mit steigender Wellenlänge bis zu einem Maximum bei 710 nm und fällt danach wieder ab. Dies spiegelt effektiv das Spektrum aus Abb. 5.8a wider. An der Steigung der Zerfallskurve (nach Abschalten des Lasers) ist hier schon deutlich zu erkennen, dass die Lebensdauer mit steigender Wellenlänge zunimmt. Jede Kurve wird mit einer gestreckt exponentiellen Funktion angepasst und über λ aufgetragen. Diese Messungen und Auswertungen werden für verschiedene Si-NP-Proben wiederholt

und untereinander verglichen. Der Unterschied der Proben liegt in der Funktionalisierung der NP-Hülle, d.h. der Kern ist jeweils aus reinem Silizium, während die Oberfläche aus unterschiedlichen Materialien besteht. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um drei Si-NP-Sorten mit einer Oxid-Hülle, einer Sorte mit einer Dodecen-Funktionalisierung und einer mit Fluor-Hülle. Die Ergebnisse sind zusammen in Abb. 5.10 dargestellt.

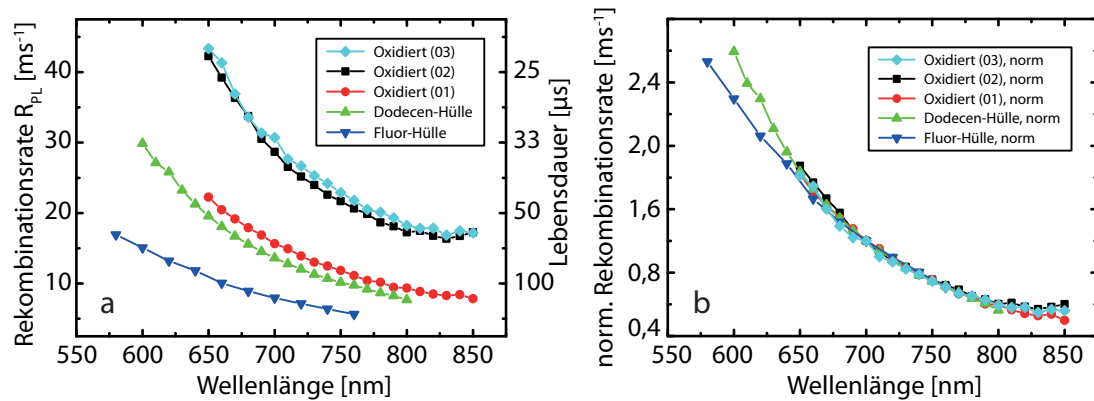


Abbildung 5.10: a) Rekombinationsrate R_{PL} in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Si-NP-Hüllen. b) Eine Normierung von R_{PL} auf die Rate bei 700 nm zeigt, dass alle Partikelsorten die gleiche Wellenlängenabhängigkeit zeigen und sich die Rate nur um einen Faktor unterscheidet. Dies deutet auf eine gleichartige Änderung von R_r und R_{nr} hin.

Alle Nanopartikel zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der Lebensdauer bzw. Rekombinationsrate von der Wellenlänge, während sie sich untereinander in den absoluten Werten zum Teil deutlich unterscheiden (bis zur vierfachen Rate). Wie in Kapitel 5.6 genauer gezeigt wird, setzt sich die PL-Rekombinationsrate R_{PL} aus einer strahlenden Rate R_r und einer nichtstrahlenden Rate R_{nr} additiv zusammen. Bei einem Wechsel der Hülle ändert sich R_{PL} , weshalb sich entweder R_r , R_{nr} oder beide geändert haben müssen. Es liegt die Vermutung nahe, dass die strahlende Rekombinationsrate hüllenunabhängig ist und sich somit nur R_{nr} ändert. Dies müsste eine reine Verschiebung der Kurven auf der Y-Achse hervorrufen. Interessanterweise zeigt eine Verschiebung nicht das vermutete Ergebnis, hingegen zeigt eine Normierung der Raten auf den Wert bei 700 nm (s. Abb. 5.9b), dass die Kurven dann nahezu deckungsgleich sind und sie sich folglich um einen festen *Faktor* voneinander unterscheiden. Damit müssen sich strahlende und nichtstrahl-

lende Rekombinationsraten *gleichermaßen* ändern, wenn die Hüllenmodifikation von Si-NPn variiert wird.

5.6 Temperaturabhängigkeit

Werden die Si-NP durch die oben vorgestellte spektroskopische Methode ihrer Größe nach sortiert, können die Eigenschaften jeder Größe separat vermessen werden. Eine Möglichkeit, auf die innere energetische Struktur zu schließen, bietet die temperaturabhängige Untersuchung.

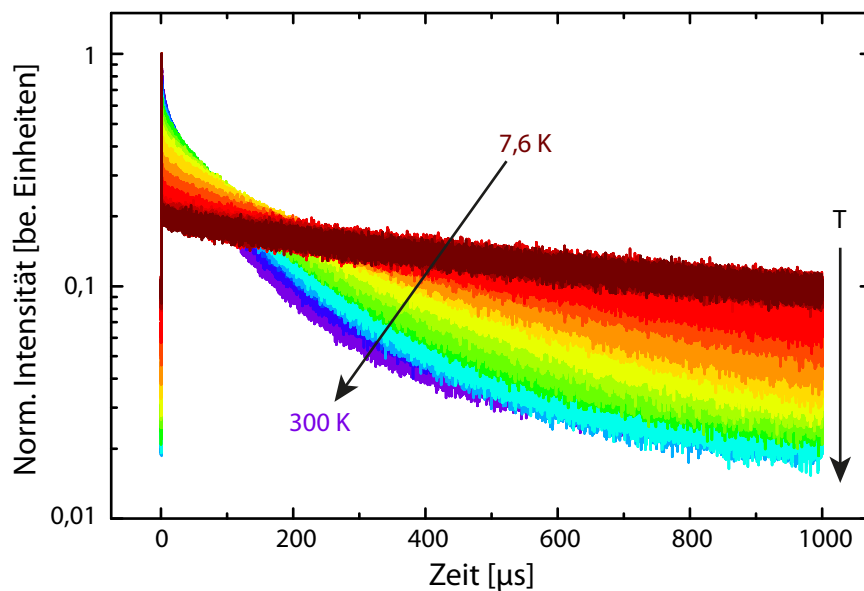


Abbildung 5.11: Zeitverlauf des PL-Zerfalls für 20 verschiedene Temperaturen von 7,6 bis 300 K. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit, bei der mit steigender Temperatur die Lebensdauer von einigen Millisekunden auf unter $100 \mu\text{s}$ abnimmt.

Abb. 5.11 stellt die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsrate in logarithmischer Auftragung dar. Von tiefen Temperaturen in Richtung Raumtemperatur zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Zerfallsrate R_{PL} . Die Lebensdauer sinkt dabei von einigen Millisekunden auf unter $100 \mu\text{s}$. Dies deutet auf eine thermische Besetzung von Niveaus hin, welche unterschiedliche Rekombinationsraten besitzen. Nach den Modellen von Brongersma *et al.* und Lüttjohann *et al.* sind dies zwei

um ΔE_{SB} aufgespaltene Niveaus, aus denen sich ein *helles* Exziton mit Dipol-erlaubtem und ein *dunkles* Exziton mit Dipol-verbotenem Übergang bilden (s. Kapitel 5.1 Abb. 5.2) [Brongersma00, Lüttjohann07, Niemöller15]. Der erlaubte Übergang liegt energetisch höher und zerfällt damit nur, wenn die thermische Energie ausreicht, um diesen anzuregen. Beide Niveaus sind zweifach entartet, sodass sich die Entartung bei einer Betrachtung der Besetzung herauskürzt:

$$\frac{2N_2}{2N_1} = \frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad . \quad (5.7)$$

N_1 ist die Besetzung des unteren und N_2 die des oberen Niveaus. Diese können strahlend über die Raten R_1 und R_2 oder nichtstrahlend über die Rate R_{nr} zerfallen. Um die zeitabhängige Besetzung zu berechnen, lassen sich Ratengleichungen aufstellen:

$$\frac{dN_0}{dt} = N_1 R_1 + N_2 R_2 + (N_1 + N_2) R_{\text{nr}} \quad (5.8)$$

$$= N_1 R_1 + N_1 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} R_2 + (N_1 + N_1 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}) R_{\text{nr}} \quad (5.9)$$

$$= N_1 \left(R_1 + R_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + R_{\text{nr}} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) \right) \quad . \quad (5.10)$$

Mit der Teilchenerhaltung $N_0 + N_1 + N_2 = 1$ folgt

$$\frac{dN_0}{dt} = - \left(\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} \right) \quad (5.11)$$

$$= - \frac{dN_1}{dt} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) \quad . \quad (5.12)$$

Damit ergibt sich die Differentialgleichung

$$- \frac{dN_1}{dt} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) = N_1 \left(R_1 + R_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + R_{\text{nr}} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) \right) \quad (5.13)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = - N_1 \left(\underbrace{\frac{R_1 + R_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}}_{R_r} + R_{\text{nr}} \right) \quad (5.14)$$

mit der Lösung

$$N_1(t) = N_1^0 \exp[-\underbrace{(R_r + R_{nr})}_{R_{PL}} t] \quad . \quad (5.15)$$

Alle strahlenden Anteile werden dabei in

$$R_r = \frac{R_1 + R_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}} \quad (5.16)$$

zusammengefasst. Zusammen mit der nichtstrahlenden Rate R_{nr} ergibt sich die Gesamtrate R_{PL} , welche direkt aus den Messungen über $R_{PL} = 1/\tau_{PL}$ erhalten wird.

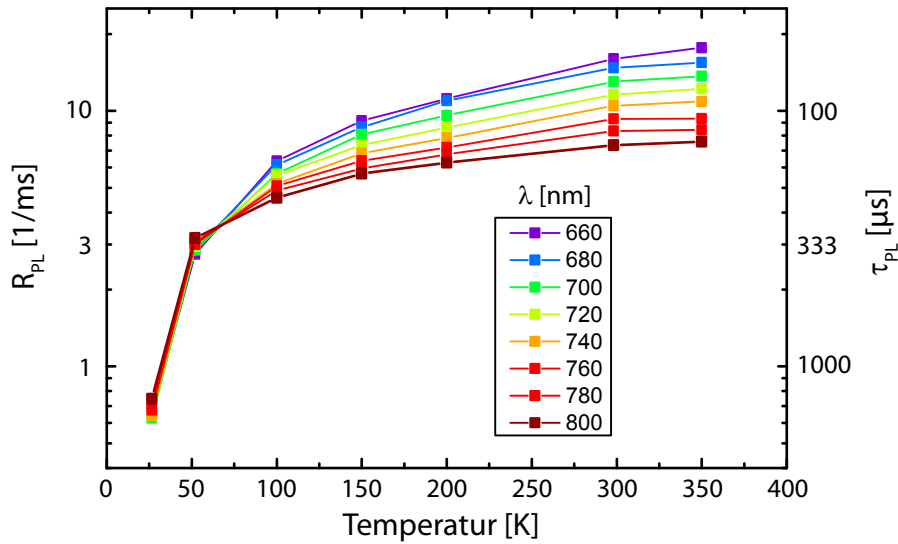


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Rekombinationsrate R_{PL} für 8 verschiedene Partikelgrößen, umgesetzt durch Wellenlängenselektion. Deren Unterschiede zeigen sich deutlicher bei hohen Temperaturen, bei denen die kleinsten Partikel die stärkste Zerfallsrate zeigen.

Abb. 5.12 zeigt die Auftragung dieser PL-Rekombinationsrate über der Temperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Silizium-NP mit Oxid-Hülle. Sie folgen dem in Gleichung 5.16 angedeuteten Trend, dass sie mit steigender Temperatur zunimmt. Bei tiefen Temperaturen ist die Rate noch relativ größenunabhängig, während die Zerfallsrate bei hohen Temperaturen etwas stärker zu-

nimmt für kleinere Partikel. Dies liegt daran, dass mit stärkerem Quanteneinschluss auch die Aufspaltung ΔE leicht zunimmt, welche in die strahlende Rekombinationsrate eingeht.

Nach Gleichung 5.15 ist die Zerfallsrate R_{PL} , aber als Intensität wird nur der Anteil gemessen, welcher strahlend zerfällt. Damit ist die Intensität proportional zur Quanteneffizienz η mit

$$I_{\text{PL}} \propto \eta = \frac{R_{\text{r}}}{R_{\text{r}} + R_{\text{nr}}} \quad . \quad (5.17)$$

Damit lässt sich die nichtstrahlende Rekombinationsrate, welche an sich schwierig zu bestimmen ist, komplett herausrechnen, indem die PL-Rate mit der Intensität multipliziert wird:

$$I_{\text{PL}} \cdot R_{\text{PL}} \propto \frac{R_{\text{r}}}{R_{\text{r}} + R_{\text{nr}}} (R_{\text{r}} + R_{\text{nr}}) = R_{\text{r}} \quad . \quad (5.18)$$

Übrig bleibt einzig die strahlende Rekombinationsrate R_{r} , aus der die Energieaufspaltung ΔE bestimmt werden kann. Dafür wird nur zunächst die Temperaturabhängigkeit der Intensität benötigt; die Proportionalitätskonstante hat auf ΔE keinen Einfluss. Abb. 5.13a zeigt dies für die NP mit Oxid-Hülle.

Die Multiplikation der Intensität aus Abb. 5.13a mit der Rekombinationsrate R_{PL} aus Abb. 5.12 resultiert in der strahlenden Rekombinationsrate R_{r} in Abb. 5.13b. Die dort abgebildeten Graphen sollten einen Verlauf zeigen, welcher von Gleichung 5.16 beschrieben wird. Sie sind für die jeweils ersten fünf Messwerte gut angepasst, danach sinkt die Rate unter die theoretische Kurve ab. Eine Grenzwertbetrachtung von Gleichung 5.16 zeigt, dass die Rate jeweils für niedrige und hohe Temperaturen einem konstanten Wert zustrebt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} R_{\text{r}} = R_1 \quad (5.19)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} R_{\text{r}} = R_1 + R_2 \quad . \quad (5.20)$$

Gleichung 5.16 besitzt keine lokalen Extrema und strebt zu beiden Seiten konstanten Werten zu. Damit kann das Maximum der strahlenden Rekombinationsrate um 175 K nicht allein mit der obigen Theorie erklärt werden. Für das Absinken

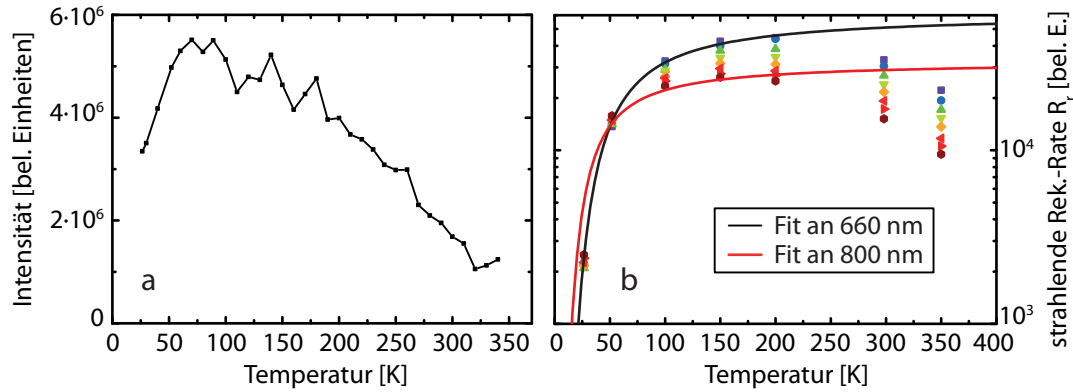


Abbildung 5.13: a) Integrierte Intensität der Silizium-NP mit Oxid-Hülle in Abhängigkeit der Temperatur. Diese ist maximal bei etwa 70 K. b) Strahlende Rekombinationsrate R_r (inkl. Proportionalitätskonstante) über der Temperatur für 8 verschiedene Partikelgrößen. Die Verläufe bei 660 und 800 nm wurden beispielhaft angepasst für die ersten fünf Messwerte.

kann es mehrere Ursachen geben. Fällt z.B. die Intensität zu hohen Temperaturen zu stark ab, wird R_r dort überkompensiert und knickt ab. Eine Zerstörung der Partikel bei hohen Temperaturen kann aber ausgeschlossen werden, da die Messung mehrfach wiederholt und sowohl in Richtung tiefer als auch hoher Temperaturen durchgeführt wurde. Zudem haben Rinnert *et al.* einen sehr ähnlichen Verlauf an Si-NPn gemessen, welche in einer SiO_2 -Matrix eingebettet waren [Rinnert09]. Auch das Verhältnis der Intensitäten zwischen tiefen Temperaturen und Raumtemperatur passt gut, weshalb eine fehlerhafte Intensitätsmessung ausgeschlossen wird.

Eine vielversprechende Erklärung liefert die Betrachtung der nichtstrahlenden Rekombination. Bei der Aufstellung der Ratengleichung wurde zuvor angenommen, dass diese nur von der Anzahl der angeregten Exzitonen abhängt. Existiert hingegen ein Zerfallsprozess, bei dem das angeregte Elektron ins Valenzband zurückkehrt, ohne zuvor ein Exziton zu bilden, mindert dies die potentielle Intensität ohne Änderung der Rekombinationsrate. Dieses Abfangen des angeregten Elektrons direkt aus dem angeregten Zustand (ohne Relaxation zur Bandkante) ist bekannt aus der Spektroskopie einzelner CdSe-NP [Galland11] und wird als *hot electron trapping* bezeichnet. Je stärker das geschieht, desto geringer wird die detektierte Intensität. Dieses Modell wird auch bei der Untersuchung der CdSe-NP

im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet (s. Abb. 4.10 in Kap. 4.4). Der Prozess des Elektroneneinfangs scheint besonders effektiv für hohe Temperaturen zu sein, weshalb eine Anpassung an den niedrigen Temperaturbereich gut funktioniert. Abb. 5.13b zeigt zwei Funktionen, welche den Verlauf von R_r für die ersten fünf Messwerte bei 660 nm bzw. 800 nm gut widerspiegeln.

Nach Gleichung 5.19 sollte für $T \rightarrow 0$ K die Grenzwertrate R_1 erreicht werden. Die Anpassung erlaubt allerdings eine nahezu beliebig kleine Rate, weshalb das häufig benutzte Verhältnis R_2/R_1 aus der Literatur nur bedingt anwendbar ist. Im Rahmen der Genauigkeit kann das Verhältnis nach unten hin auf $R_2/R_1 \geq 300$ abgeschätzt werden. Dies deckt sich gut mit der theoretischen Übergangswahrscheinlichkeit des dunklen Exzitons, da die Rate aufgrund des Dipol-verbotenen Übergangs beliebig klein werden kann [Brongersma00, Lüttjohann07].

Für die Anpassung der Energieaufspaltung ΔE zwischen hellem und dunklen Exziton mit Gleichung 5.16 hat die Rate R_1 einen verschwindend geringen Einfluss. Damit kann ΔE unabhängig von der R_1 -Genauigkeit bestimmt werden. Abb. 5.14 zeigt die Aufspaltung für 8 verschiedene Wellenlängen.

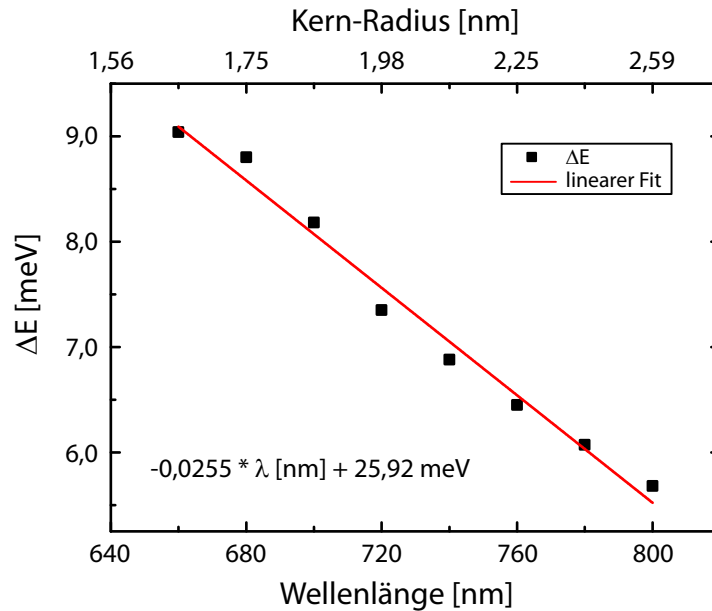


Abbildung 5.14: Aufspaltung ΔE zwischen hellem und dunklem Exziton. Diese steigt mit stärkerem Quanteneinschluss von ca. 5,5 auf über 9 eV an. Die Ausgleichsgerade dient dabei als Andeutung des Trends.

Die Aufspaltung ΔE wächst für kleinere Wellenlängen, also mit stärkerem Quanteneinschluss, von 5,5 meV (2,56 nm Radius) auf über 9 meV (1,64 nm Radius). Die lineare Anpassung dient dabei nur der optischen Führung, um den Trend anzuzeigen. Für große Wellenlängen stimmt die Aufspaltung sehr gut mit den Daten von Brongersma *et al.* überein, während diese für kleine Wellenlängen im vorliegenden Fall etwas weniger ausgeprägt ist als in der Literatur [Brongersma00]. Auch wenn Brongersma *et al.* von einem dreifach entarteten unteren Niveau ausgegangen sind, geht dies nicht in die Stärke der Energieaufspaltung ein, so dass der Vergleich legitim ist und die Übereinstimmung als gut gewertet werden kann. Lüttjohann *et al.* haben eine Aufspaltung von 5,8 meV gemessen, was ebenso in den hier gefundenen Bereich passt. Theoretische Berechnungen von Feng *et al.* bestätigen die steigende Aufspaltung mit sinkendem Kernradius mit $\Delta E \leq 10$ meV für den betrachteten Bereich [Feng03].

Zusammenfassend untermauern diese Messungen erneut den Trend des Quantenmechanischen Einschlusses, Energieaufspaltungen zu verstärken, sowie das Auftreten von hellen und dunklen Exzitonen.

Die gleichen Messungen wurden auch für Silizium-NP wiederholt, welche eine Fluor-Hülle anstelle der Oxid-Hülle besitzen. Die Gleichungen 5.7 bis 5.20 behalten ihre Gültigkeit, da auch mit einer Fluor-Hülle die strahlende Rekombination im Kern stattfindet. Analog zur Auswertung in Abb. 5.13 werden temperaturabhängig sowohl die Gesamtintensität als auch wellenlängenabhängig die Rekombinationsrate gemessen. Letztere wird nach Gleichung 5.18 mit der Intensität gewichtet, um die strahlende Rekombinationsrate zu erhalten. Diese wird zusammen mit der Intensität in Abb. 5.15 dargestellt.

Es fällt auf, dass die Intensität der NP mit Fluor-Hülle einen anderen Verlauf zeigt als die NP mit reiner Oxid-Hülle. Das Maximum ist in Richtung Raumtemperatur verschoben und wesentlich breiter, bis es oberhalb von 300 K stark abfällt. Die schwarzen Punkte sind dabei nicht reproduzierbar und werden deshalb nicht in die folgende Korrektur mit einbezogen. Durch die mit der Temperatur steigende Intensität bricht die strahlende Rekombinationsrate R_r bis 300 K nicht ein (s. Abb. 5.15b), im Gegensatz zu R_r der NP mit Oxid-Hülle. Dies passt besser zu den Grenzwertbetrachtung aus Gleichungen 5.19 und 5.20, sodass alle Datenpunkte unterhalb von 300 K mit Gleichung 5.16 angepasst werden können. Die Rekombinationsrate R_1 des dunklen Exzitons ist wie zuvor mit einiger Unsicher-

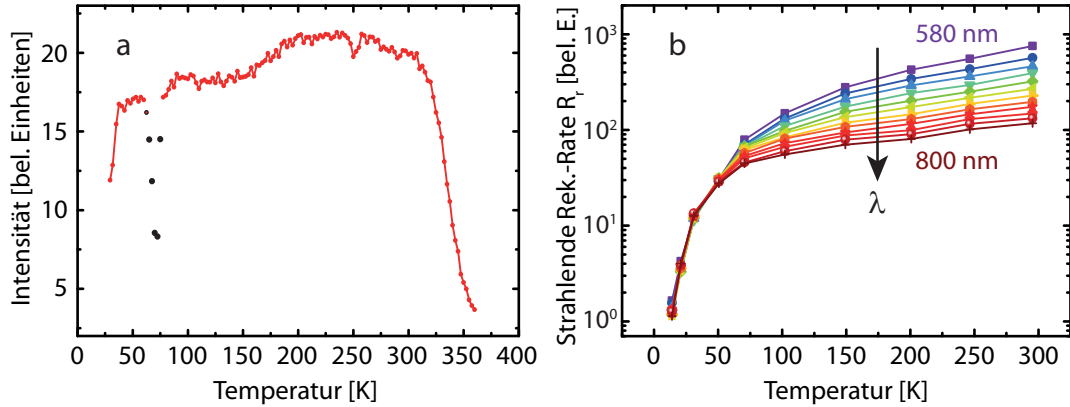


Abbildung 5.15: a) Intensitätsverlauf von Si-NPn mit Fluor-Hülle über der Temperatur. Über einen breiten Temperaturbereich (50-300 K) steigt die Intensität leicht an, bis sie danach stark abfällt. Die schwarzen Punkte sind Messartefakte, da sie nicht reproduzierbar sind. b) Nach Wellenlänge sortierte strahlende Rekombinationsrate R_r (inkl. Proportionalitätskonstante). Die Rate ist vor allem bei hohen Temperaturen größer für kleinere Wellenlängen, was einen schnelleren Zerfall von kleineren NPn bedeutet.

heit verbunden, weshalb über das Verhältnis R_2/R_1 keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Weiterhin gilt aber, dass dies einen geringen Einfluss auf die angepasste Energieaufspaltung ΔE hat. Diese ist in Abb. 5.16 dargestellt.

Die Aufspaltung wächst auch für Si-NP mit Fluor-Hülle mit steigendem Quanteneinschluss bis auf über 30 meV bei 580 nm (1,32 nm Kernradius nach Gleichung 5.1). Als Vergleich sind die Daten aus Abb. 5.14 der NP mit Oxid-Hülle eingetragen. Die Skalierung ist so gewählt, dass die Auftragung einer Normierung der jeweiligen Aufspaltungen bei 700 nm entspricht³⁵. Damit zeigt sich auch hier, dass das physikalisch grundlegende Prinzip der Aufspaltung bei beiden Partikelsorten das gleiche ist, sodass sich deren Aufspaltungen nur um einen Faktor unterscheiden.

Für tiefe Temperaturen ist das Modell von Lüttjohann *et al.* somit gut geeignet, um die exzitonische Struktur zu beschreiben. Für hohe Temperaturen ergeben sich allerdings Probleme, sobald nichtstrahlende Prozess die Oberhand gewinnen.

³⁵Dieses Prinzip wurde bereits in Abb. 5.10 zum Vergleich der R_{PL} -Wellenlängenabhängigkeit angewendet.

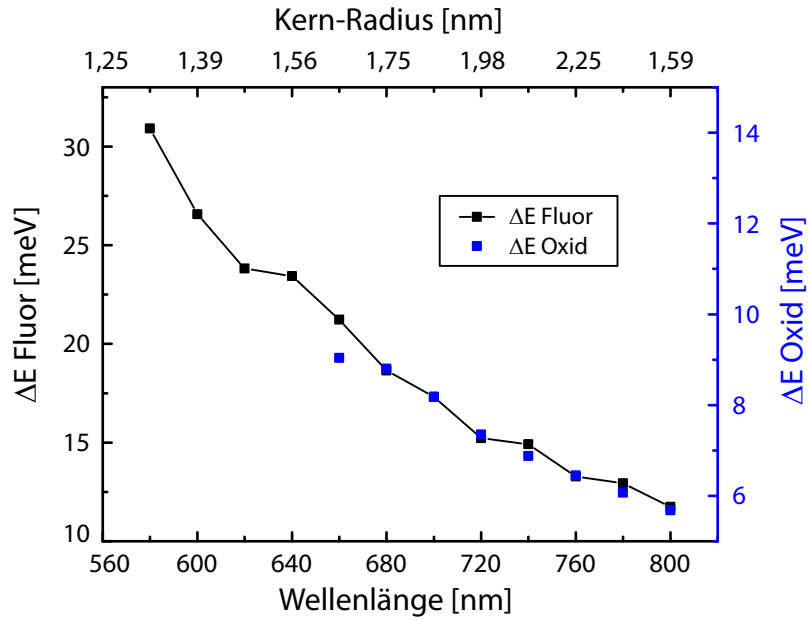


Abbildung 5.16: Exzitronische Aufspaltung ΔE über der Wellenlänge, gemessen für NP mit Fluor-Hülle (schwarz) und Oxid-Hülle (blau). Beide zeigen eine größere Aufspaltung für kleinere Wellenlängen bzw. kleineren NP-Radius. Die Skala ist für die Partikel mit Oxid-Hülle so gewählt, dass sie einer Normierung beider Aufspaltungen bei 700 nm entspricht. Damit zeigen beide Sorten die gleiche Charakteristik, welche sich nur um einen festen Faktor unterscheidet.

Dies geschieht bei Si-NP mit Oxid-Hülle bereits ab 70 K und bei Si-NP mit Fluor-Hülle oberhalb von 300 K, was gut an dem Einbrechen der Intensität zu sehen ist. Deshalb wird ein Modell benötigt, welches auch nichtstrahlende Prozesse mit einbezieht.

5.7 Modifiziertes Suemoto-Modell

Zur Erklärung des temperaturabhängigen PL-Zerfalls von angeregten Si-NPn haben Suemoto *et al.* ein Modell aufgestellt, welches nichtstrahlende Rekombinationen mit einbezieht [Suemoto94]. Bei diesen rekombiniert das Elektron nicht direkt mit dem Loch, sondern indirekt über äußere Zustände. Die Zustände befinden sich hinter einer das NP umgebenden Barriere, sodass das Elektron entweder durch die Barriere tunnelt oder diese thermisch überwindet (s. Abb. 5.17). Ausgangspunkt des Modells ist der bekannte Intensitätsverlauf für Einzelpartikel

$$I_{\text{NP}}(t) \propto N_1(t)R_1 + N_2(t)R_2 \quad (5.21)$$

$$= N_1(t)(R_1 + R_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}) \quad (5.22)$$

$$= N_1(t)R_r (1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}) \quad (5.23)$$

$$= N_1^0 R_r (1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}) e^{(R_r + R_{\text{nr}})t} \quad , \quad (5.24)$$

welcher über die Summe der strahlenden Zerfälle bestimmt ist, gewichtet mit ihrer Besetzung. Ein Ensemble von Si-NPn besitzt hingegen eine Verteilung von Zerfallsraten, selbst wenn nahezu gleich große Partikel betrachtet werden. Damit ergibt sich ein gestreckt exponentieller Zerfall, wie bereits in Abb. 5.7 gezeigt wurde. Auch das Einschlusspotential ist von NP zu NP verschieden, weshalb die Exzitonen jener NP mit geringer Barriere zuerst zerfallen, vorwiegend nichtstrahlend. NP mit einer Hüllen-Konfiguration, welche kaum oder keine nichtstrahlenden Prozesse zulässt, müssen demnach strahlend rekombinieren. Nichtstrahlende Prozesse sind im Allgemeinen wesentlich schneller als strahlende, sodass erstere hauptsächlich am Anfang einer Zerfallskurve auftreten, während der Ausläufer einer Zerfallskurve durch strahlende Rekombinationen dominiert wird. Eine Anpassung dieses Endes liefert somit mit hoher Genauigkeit die strahlende Rekombinationsrate R_r . Suemoto *et al.* nutzen für diese Anpassung die phänomenologische Gleichung

$$R_{r,\text{Suemoto}} = A_0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}} + R_0 \quad . \quad (5.25)$$

Diese wird im Rahmen der vorliegenden Dissertation durch Gleichung 5.16 aus dem Modell von Lüttjohann *et al.* ersetzt und zu einem modifizierten Modell kombiniert, um den Einfluss der exzitonischen Aufspaltung zu berücksichtigen. Der Vorteil dieser Modifikation ist die Erweiterung des Suemoto-Modells um einen physikalische Hintergrund, welcher die rein phänomenologische Gleichung 5.25 ersetzt, ohne den Aussagen von Suemoto *et al.* und Lüttjohann *et al.* zu widersprechen. Im Folgenden wird das modifizierte Suemoto-Modell im Detail vorgestellt.

Der Kern des NPs wird als Potentialtopf betrachtet, dessen Wände der Hülle entsprechen. Die Hülle fungiert als Barriere endlicher Breite a und Höhe V_0 . Quantenmechanisch existiert eine Wahrscheinlichkeit P , dass das Elektron (oder das Loch) des Exzitons durch diese Barriere tunnelt. Um diese zu berechnen, wird vereinfachend die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch eine eindimensionale Potentialstufe herangezogen. Mit einer Energie E des Elektrons, gemessen von der Leitungsbandkante aufwärts, folgt für die Wahrscheinlichkeit [Davies98]

$$P = \left[1 + \frac{V_0^2}{4EE_a} \sinh^2 \left(\left(\frac{2mE_a}{\hbar^2} \right)^{1/2} a \right) \right]^{-1} . \quad (5.26)$$

Dabei ist $E_a = V_0 - E$ die effektive Barrierenhöhe für das Elektron, wobei sich die Energie E über $E = E_{\text{PL}} - E_{\text{G}}$ nähern lässt, unter Vernachlässigung des Loch-Einschlusses [Suemoto94]. Mit einer Silizium-Bandlücke $E_{\text{G}} = 1,17 \text{ eV}$ und einer PL-Emission bei 680 nm ($E_{\text{PL}} = 1,82 \text{ eV}$) ergibt sich $E = 0,65 \text{ eV}$.

Die Tunnelrate ist dann das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit P und der Frequenz f_{tunnel} , mit der das Elektron versucht, die Barriere zu durchdringen. Da diese unbekannt ist, wird sie als Fitparameter in die Simulation gesteckt. Die nichtstrahlende Rekombinationsrate R_{nr} setzt sich schließlich aus dem Tunnel- und dem thermischen Anteil zusammen:

$$R_{\text{nr}} = f_{\text{tunnel}}P + f_{\text{therm}}e^{-\frac{E_a}{k_B T}} . \quad (5.27)$$

Die bisherige Kombination der beiden Modelle reicht bereits aus, um den gemessenen Temperaturverlauf der Intensität zu erklären. Bei tiefen Temperaturen ist

hauptsächlich das exzitonische Energieniveau des Dipol-verbotenen Übergangs besetzt, sodass die Rekombination und damit die Intensität gering ist. Die thermische Anregung ist zudem unterdrückt und es finden höchstens Tunnelprozesse statt, welche die Intensität noch weiter mindern. Erst bei steigender Temperatur wächst die Rekombinationsrate, da der strahlende Zustand thermisch besetzt wird. Wird hingegen die Temperatur noch weiter erhöht, überwiegt die thermische Anregung über die Barriere, sodass nichtstrahlende Rekombinationen die Oberhand gewinnen und die Intensität wieder fällt. Unterschiede im Maximum der temperaturabhängigen Intensität zwischen verschiedenen Si-NP-Sorten können schließlich über die Barrierenhöhe erklärt werden.

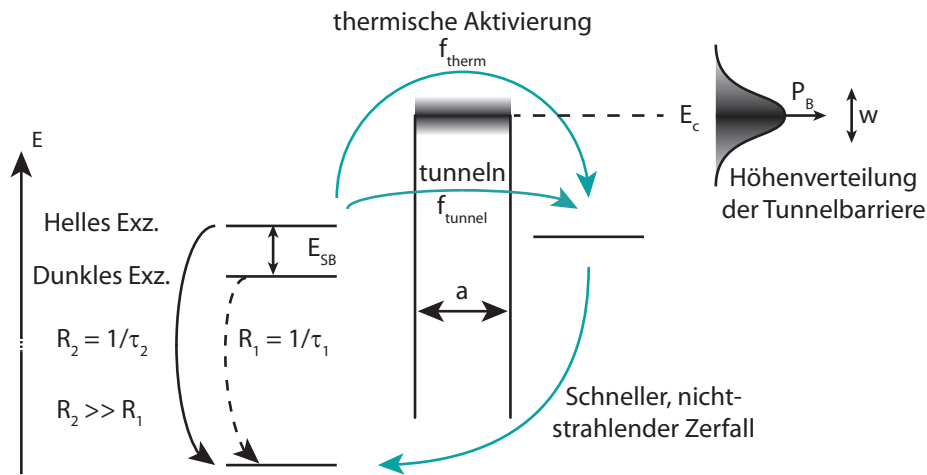


Abbildung 5.17: Modifiziertes Suemoto-Modell zur Erklärung der Rekombination in Silizium-NPn. Auf der linken Seite ist nach Lüttjohann *et al.* die Aufspaltung in zwei exzitonische Niveaus eingezeichnet. In türkis sind die zusätzlichen Transportprozesse über bzw. durch die Barriere vermerkt. Die Höhe der Barriere ist mit einer Normalverteilung gewichtet, um den Einfluss verschiedener Höhen zu berücksichtigen.

Dennoch wäre der Zerfall mit der bisherigen Theorie monoexponentiell. Um den gestreckt exponentiellen Zerfall zu erklären, muss die Theorie von einem Einzelpartikel zu einem Ensemble erweitert werden. Zwei unterschiedliche Einzelpartikel der gleichen Größe haben zwar die gleiche Rekombinationsenergie, aber nicht notwendigerweise auch das selbe Einschlusspotential. Aufgrund dessen wird eine statistische Verteilung der Barrierenhöhe eingeführt, deren Position E_c und Brei-

te w Parameter der Fitroutine werden. Die Superposition der einzelnen monoexponentiellen Zerfälle mit der Wahrscheinlichkeitsdichte P_B der Potentialbarriere führt zum bekannten gestreckt exponentiellen Zerfall. Die Verteilung ist dabei

$$P_B(E_a) = P_B^0 e^{-\left(\frac{E_a - E_c}{w}\right)^2} \quad \text{mit} \quad P_B^0 = \frac{2}{\sqrt{\pi w^2}} \frac{1}{1 + \text{Erf}\left(\frac{E_c}{w}\right)} \quad , \quad (5.28)$$

dessen Vorfaktor P_B^0 direkt aus der Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty P_B(E_a) dE_a = 1 \quad (5.29)$$

folgt. Die Fehlerfunktion $\text{Erf}(z)$ wird hier nur benötigt, um die Wahrscheinlichkeitsverteilung so abzuschneiden, dass diese nicht ins Negative rutscht. Das ist vor allem dann notwendig, wenn die Verteilung breit im Verhältnis zum Mittelwert E_c wird. Abb. 5.17 zeigt zusammengefasst das modifizierte Modell von Suemoto *et al.*, einschließlich aller möglichen Übergänge.

Wie oben bereits angedeutet wurde, bleibt der gesamte zeitliche Verlauf erhalten, wenn die einzelnen Beiträge der NP mit der Verteilung P_B gewichtet werden. Damit folgt für die zeitabhängige Intensität unter Nutzung von Gleichung 5.24:

$$I_{\text{PL}}(t) \propto \int_0^\infty P_B(E_a) I_{\text{NP}}(t) dE_a \quad (5.30)$$

$$\propto R_r \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}\right) \int_0^\infty P_B(E_a) e^{-(R_r + R_{\text{nr}}(E_a))t} dE_a \quad . \quad (5.31)$$

Damit liegt der Parametersatz bei R_r , ΔE , E_c , a , w und f_{therm} , welche durch eine Anpassung an die Zerfallskurven bei verschiedenen Temperaturen *gleichzeitig* gefunden werden³⁶; Die Anlauffrequenz³⁷ f_{tunnel} wird auf 10^{14} s^{-1} abgeschätzt [Kuno03]. Dies sind noch zu viele freie Parameter, um eine vernünftige physikalische Aussage treffen zu können. Deshalb werden R_r und ΔE anderweitig abgeschätzt.

Am Anfang des Kapitels wurde bereits darauf hingewiesen, dass im Ausläufer des

³⁶ R_{nr} bestimmt sich nach Gleichungen 5.27 und 5.26 durch die freien Parameter a und f_{therm} .

³⁷ engl. *attempt frequency*. Dies ist die Frequenz, mit der ein Ladungsträger versucht, eine Tunnelbarriere zu durchdringen.

zeitlichen Zerfalls hauptsächlich die strahlende Rekombinationsrate R_r zu finden ist. Das begründet sich in der statistischen Verteilung der Barrierenhöhe E_c . NP mit einer geringen Barriere zerfallen bereits bei einer niedrigen Temperatur nicht-strahlend, da die thermische Anregung die Elektronen über die Barriere hebt. Damit ist der Ausläufer des Zerfalls von der Rekombination jener NP dominiert, welche eine hohe Barriere haben und damit vorrangig strahlend zerfallen. Da die strahlende Zerfallsrate im Allgemeinen nicht von der Barrierenhöhe abhängt, kann eine Anpassung an den Ausläufer des Zerfalls die strahlende Rate für alle NP gleichermaßen bestimmen. Der Verlauf zu langen Zeiten erscheint in den Messdaten zudem monoexponentiell, was diese These unterstützt. Abb. 5.18 zeigt die so erhaltene strahlende Rekombinationsrate R_r in Abhängigkeit von der Temperatur, zusammen mit einer Anpassung an Gleichung 5.16, für NP mit Oxid-Hülle (a) und Fluor-Hülle (b).

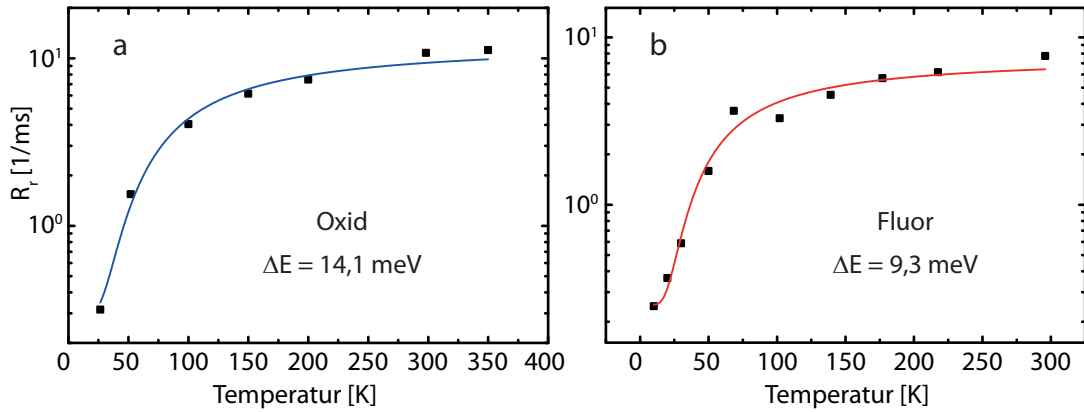


Abbildung 5.18: Temperaturabhängige strahlende Rekombinationsrate R_r im Vergleich zwischen Si-NPn mit (a) Oxid- und (b) Fluor-Hülle, bestimmt nach dem Modell von Suemoto *et al.* aus den Ausläufern der Zerfälle. Eine Anpassung nach Gleichung 5.16 liefert eine exzitonische Aufspaltung von $\Delta E = 14,1$ bzw. $9,3$ meV bei 680 nm.

Der Verlauf von R_r wird im gemessenen Temperaturbereich gut angepasst. Die Werte der einzelnen Raten R_1 und R_2 spielen bei diesem Modell keine Rolle, da nur der Wert von R_r und die Aufspaltung ΔE in die Simulation eingehen. Die Aufspaltungen $\Delta E_{\text{Oxid}} = 14,1$ meV und $\Delta E_{\text{Fluor}} = 9,3$ meV sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.6, was diese Herangehensweise unterstützt.

Damit reduzieren sich die freien Parameter auf nur 4 Werte, und zwar auf E_c , a , w und f_{therm} . Gleichung 5.31 beschreibt den zeitlichen Verlauf der PL bereits sehr gut, da sie alle Zerfälle gleichzeitig mit *einem* Parametersatz anpasst. Die Fehleranfälligkeit einer Anpassung kann aber noch weiter reduziert werden, wenn die Freiheitsgrade eingeschränkt bzw. eine weitere Zwangsbedingung hinzugenommen wird. Dies ist der Fall, wenn der temperaturabhängige Verlauf der Gesamtintensität mit in Betracht gezogen wird. Dazu wird Gleichung 5.31 über die Zeit integriert:

$$I_{\text{total}} \propto \int_0^\infty I_{\text{PL}}(t) dt \quad (5.32)$$

$$\propto \int_0^\infty R_r (1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}) \int_0^\infty P_B(E_a) e^{-(R_r + R_{\text{nr}}(E_a))t} dE_a dt \quad (5.33)$$

$$= R_r (1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}) \int_0^\infty \frac{P_B(E_a)}{R_r + R_{\text{nr}}(E_a)} dE_a \quad . \quad (5.34)$$

Durch die hohe Anzahl an Kurven geschieht die Anpassung manuell. Das Ergebnis ist damit zwar nicht notwendigerweise ideal, aber zumindest eine sehr gut passende Lösung. Abb. 5.19 zeigt die Anpassung mit Gleichungen 5.31 und 5.34 an die Messdaten. Dabei wurde versucht, gleichzeitig eine möglichst gute Übereinstimmung sowohl mit der zeitabhängigen Intensität $I_{\text{PL}}(t)$ als auch mit der Gesamtintensität I_{total} zu erhalten.

In Abb. 5.19 wird deutlich, dass die Übereinstimmungen sowohl für die NP mit Oxid-Hülle als auch für NP mit Fluor-Hülle gelungen sind. Die Auswirkungen bei einer Änderung der Parameter E_c , a , w und f_{therm} sind vielschichtig, weshalb diese kurz vorgestellt werden.

Die Barrierenbreite a bestimmt die Tunnelrate, sodass ein verbreitertes a die Wahrscheinlichkeit des nichtstrahlenden Zerfalls sinken lässt. Die Barrierenhöhe E_c kann den tunnelnden Anteil über $E_c a^2$ kompensieren, d.h. die Tunnelwahrscheinlichkeit ist dieselbe, wenn die Barriere halb so breit, aber viermal so hoch ist. Gleichzeitig hat die Höhe zusammen mit f_{therm} einen Einfluss auf die thermische Anregungswahrscheinlichkeit. Die thermische Rate sinkt mit wachsender Potentialbarriere oder fallendem f_{therm} . Schließlich bestimmt die Breite w die

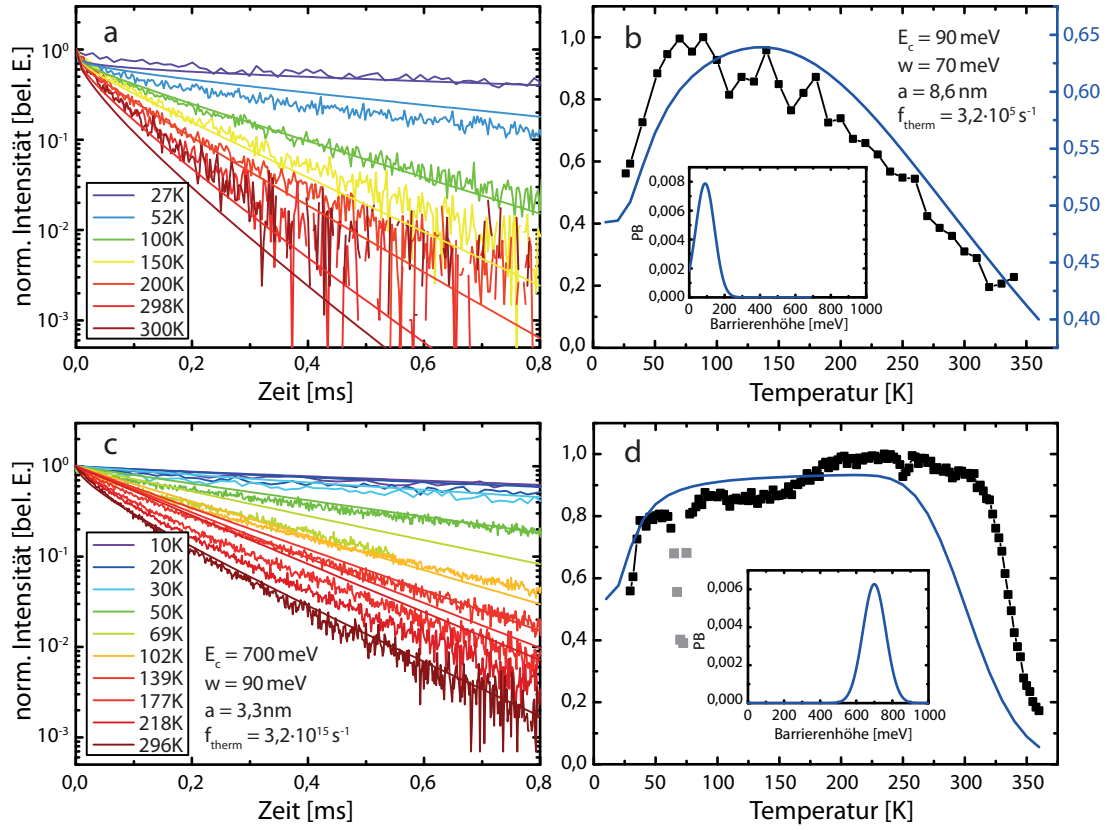


Abbildung 5.19: Messdaten für Si-NP mit einer Emission bei 680 nm. a) Normierte PL-Zerfälle verschiedener Temperaturen von Si-NPn mit Oxid-Hülle, zusammen mit den entsprechenden Anpassungskurven, welche aus dem modifizierten Suemoto-Modell erhalten werden. b) Temperaturabhängige Intensität derselben NP mit Anpassungskurve, welche passend skaliert wurde. Das Maximum liegt bei ca 70 K. Das Inset zeigt die erhaltene Verteilung der Barrierenhöhe. c) Messung aus (a) für Si-NP mit Fluor-Hülle inklusive entsprechenden Anpassungskurven. d) Messung aus (b) für Si-NP mit Fluor-Hülle. Die Intensität steigt bis zu einem Maximum bei Raumtemperatur. Für die Anpassung der berechneten Kurve ist keine Reskalierung notwendig. Das Inset zeigt die Verteilung der Barrierenhöhe, welche deutlich höher liegt als bei einer Oxid-Hülle.

Abweichung des Zerfalls von einer monoexponentiellen Funktion. Je größer die Verteilung ist, desto stärker ist die Abweichung.

Unter Betrachtung dieser Einflüsse lassen sich nun die Ergebnisse $E_c = 90 \text{ meV}$, $w = 70 \text{ meV}$, $a = 8,6 \text{ nm}$, $f_{\text{therm}} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ für Si-NP mit Oxid-Hülle und $E_c = 700 \text{ meV}$, $w = 90 \text{ meV}$, $a = 3,3 \text{ nm}$, $f_{\text{therm}} = 3,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für Si-NP mit Fluor-Hülle verstehen und vergleichen.

Bei den NPn mit Oxid-Hülle (s. Abb. 5.19a) gibt es einen schnellen Zerfall bei kurzen Zeiten bis hin zu niedrigen Temperaturen, der nur bei 27 K weniger ausgeprägt ist. Dies spricht für eine Verteilung der Barrierenhöhe, welche ihr Maximum so niedrig hat, dass bereits oberhalb von 27 K eine thermische Anregung über diese stattfindet. Die Höhe von $E_c = 90 \text{ meV}$, welche mit ihrer Verteilung bis zu 0 meV reicht (s. Inset in Abb. 5.19b), ist verhältnismäßig gering im Vergleich zur Bandlücke von ca. 9 eV des Siliziumdioxids [Vella11]. Damit kann die Hülle nicht aus einer reinen SiO_2 -Schicht bestehen, sondern eher aus einer Mischung von Silizium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Verbindungen [Liptak12], welche eine amorphe Oberfläche ausbilden, sodass eine Rekombination über die zusätzlich eingebrachten Energieniveaus stattfindet. Mit einer amorphen Hülle erklärt sich auch die Verteilung einer Barrierenhöhe w . Je nach Zusammensetzung ändert sich die Art der Barriere, sodass manche NP ein gutes Einschlusspotential erzeugen, während andere hingegen nichtstrahlende Rekombinationen durch niedrige Barrieren fördern.

Im Gegensatz dazu zeigen die NP mit Fluor-Hülle einen Zerfall, der deutlich näher an einer monoexponentiellen Funktion liegt (s. Abb. 5.19c). Die Simulation liefert eine demnach deutlich höhere Potentialbarriere von $E_c = 700 \text{ meV}$ mit vergleichbarer Verteilung. Damit schließt das Fluor die Hülle des Si-NPs wesentlich effektiver ab als reiner Sauerstoff.

Die Ergebnisse der Anpassung spiegeln sich auch im Verlauf der Gesamtintensität wider (s. Abb. 5.19b und 5.19d). Bei der Oxid-Hülle unterdrückt die Barrierenbreite $a = 8,6 \text{ nm}$ die Tunnelrate deutlich, sodass hauptsächlich die thermische Anregung die nichtstrahlende Rekombination dominiert. Mit $f_{\text{therm}} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ist diese aber so gering, dass die Intensität mit steigender Temperatur nur langsam abfällt.

Dagegen zeigt die Intensität durch die Fluor-Beschichtung kein ausgeprägtes Maximum, sondern nur einen langsamen Anstieg, bis die Intensität erst oberhalb der

Raumtemperatur einbricht. Die Simulation passt sehr gut und muss auch nicht reskaliert werden, um mit dem Verlauf bis auf einen leicht verschobenen Einbruch übereinzustimmen. Dies begründet sich in einer hohen thermischen Rate von $f_{\text{therm}} = 3,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, deren Anregung allerdings durch die hohe Barriere bis zur Raumtemperatur effektiv unterdrückt wird und erst danach die Intensität stark abfallen lässt. Damit besitzen Fluor-beschichtete NP über einen großen Temperaturbereich eine hohe Lumineszenz, was ein weiteres Indiz für den guten Einschluss der Ladungsträger durch die Hülle liefert und Quanteneffizienzen bis zu 50% ermöglicht [Liptak09].

Im Vergleich dazu liefern die Anpassungen von Suemoto *et al.* die Ergebnisse $E_c = 259 \text{ meV}$, $w = 116 \text{ meV}$, $a = 38 \text{ nm}$, $f_{\text{therm}} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ für poröses Silizium. Die Werte der Barrierenhöhe und der thermischen Anregungsfrequenz liegen zwischen denen der Si-NP mit Oxid-Hülle und denen mit Fluor-Hülle. Die Dicke und Verteilung ist hingegen deutlich größer, was sich durch den Aufbau von porösem Silizium erklären lässt. Herstellungsbedingt können die Abstände der Nanokristallite in porösem Silizium sehr groß werden, wodurch die zugeordnete Hüllendicke eines einzelnen Kristallits wesentlich dicker ist. Abgesehen von der Verteilung ist der Intensitätsverlauf nahezu identisch zu dem der im Rahmen dieser Dissertation gemessenen Si-NP mit Oxid-Hülle.

Es zeigt sich, dass die optischen Eigenschaften beider Si-NP-Sorten mit dem modifizierten Suemoto-Modell angepasst werden können, deren physikalische Deutung aber bei den Werten für NP mit Fluor-Hülle glaubhafter ist. Die notwendige Reskalierung der Intensität bei den NPs mit Oxid-Hülle und die sehr geringe thermische Rate f_{therm} , welche um 7 Größenordnungen kleiner ist als die der NP aus porösem Silizium, müssen kritisch betrachtet werden. Dennoch bietet dieses Modell eine Erklärung für das unterschiedliche thermische Verhalten der NP, selbst wenn die Parameter eine gewisse Fehlermarge aufweisen. Unter dieser Prämisse liefern die Ergebnisse wichtige Erkenntnisse über die innere Struktur der Partikel, wie der exzitonischen Aufspaltung ΔE , und lassen zudem Rückschlüsse über die Absättigung von ungesättigten Bindungen durch die Hülle zu, welche durch das Einbringen von Fluor deutlich verbessert wird.

6 Optischer Lichteinschluss in Polymer-Mikroresonatoren

Optische Mikrokavitäten spielen eine zentrale Rolle sowohl in der Grundlagen- als auch in der angewandten Forschung, da sie die Fähigkeit besitzen, Licht auf sehr schmale Resonanzfrequenzen einzugrenzen³⁸. Dies ermöglicht diverse Anwendungsmöglichkeiten, darunter Laserresonatoren [Liang10], Photon-Paar-Generation [Engin13], sowie Protein- [Arnold03] oder On-Chip-Einzelnanopartikel-Sensoren [Zhu10]. Die meisten dieser Mikrokavitäten bestehen aus zwei Komponenten: Einem Dielektrikum, welches als Resonator fungiert, und einem fluoreszierenden Farbstoff, welcher die optische Aktivität sichert. Im Gegensatz dazu können π -konjugierte Polymere die Charakteristika von Farbstoffen und Dielektrika kombinieren, sodass nur ein einziges Material notwendig ist. Zudem formen diese durch Selbstorganisation eigenständig sphärische Mikrokavitäten. Schließlich besitzen sie aufgrund ihrer guten elektrischen Eigenschaften das Potential, die Kluft zwischen konventionellen, passiven optischen Resonatoren und organischen Licht-emittierenden Bauteilen zu überbrücken.

Die Untersuchung dieser Polymer-basierten Mikrokavitäten soll den Schwerpunkt der nachfolgenden Kapitel bilden. Dazu erfolgt zunächst eine kurze Einführung über Polymere und die Herstellung der Polymerkugeln. Dem schließen sich die theoretische Behandlung der Modenstrukturen und die Auswertung sowie die integrierte Diskussion der Messergebnisse an.

³⁸Die nachfolgenden Kapitel richten sich nach den eigens verfassten Veröffentlichungen Tabata & Braam *et al.*, *Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators*, Sci. Rep. **4**, 5902 (2014), [Tabata14], und Braam *et al.*, *Optically induced mode splitting in self-assembled, high quality-factor conjugated polymer microcavities*, Sci. Rep. **5**, 19635 (2015), [Braam15].

6.1 Polymere

Ein *Polymer* ist im Allgemeinen ein Zusammenschluss von einzelnen Molekül-Bausteinen, den *Monomeren*, zu einer langen, z.T. verzweigten Kette oder einem Netzwerk, wie in Abbildung 6.1 veranschaulicht. Der Vorgang des Zusammenfügens heißt *Polyreaktion*.

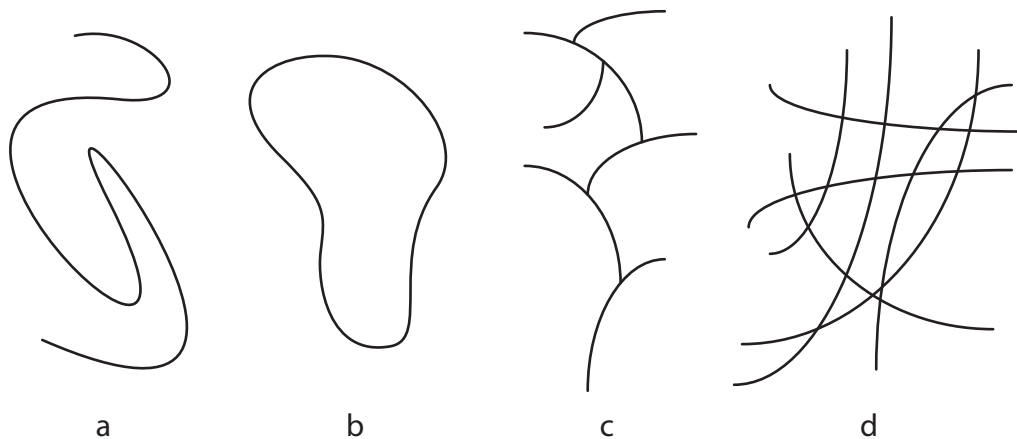


Abbildung 6.1: Die häufigsten Skelett-Strukturen von Polymeren. a) Linear, b) Zyklisch, c) Verzweigt, d) Netzwerk.

Polymere werden unterteilt in Homo- und Co-Polymere. Homopolymere bestehen aus nur einer sich wiederholenden Art von Monomeren, ähnlich der Einheitszelle im Festkörper ($-[A]_n-$), wobei das n für die Anzahl der konstitutionellen Repetiereinheiten steht [Mortimer10]. Allerdings bilden sie im Gegensatz zur Einheitszelle zunächst lange eindimensionale Ketten und bilden erst durch Biegungen, Verzweigungen und Überkreuzungen einen dreidimensionalen Körper. Copolymere, wie sie hauptsächlich in dieser Dissertation untersucht werden, setzen sich dagegen aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren zusammen. Bei den vorliegenden alternierenden Copolymeren ist die Kette abwechselnd mit den Repetiereinheiten A und B besetzt ($-[AB]_n-$).

Das Zusammensetzen der Monomere eines beliebigen Polymers kann auf verschiedene Arten erfolgen. Dabei ist eine Grundvoraussetzung, dass jedes Monomer in der Lage ist, sich mit einem anderen zu verbinden. Dadurch entsteht die Notwendigkeit, dass dieses eine Funktionalität von mindestens zwei haben muss, also

mindestens zwei Enden, mit denen es reagieren kann. Ist das erfüllt, kann die Zusammensetzung durch eine Polyreaktion erfolgen. Hier gibt es zwei Möglichkeiten, die *Kettenwachstumsreaktion* und die *Stufenwachstumsreaktion*. Bei ersterer wird ein Initiator benötigt, wie z.B. ein Radikal, welches eines der Monomere angreift. Bei dieser Reaktion entsteht erneut ein Radikal am Ende des Dimers, welches das nächste Monomer angreift, anheftet, und dies in einer Kettenreaktion weiter fortgesetzt wird. Das Ende der Reaktion wird erst erreicht, wenn die Monomere aufgebraucht sind oder ein sogenannter *Stopper* hinzugefügt wird, der die Radikalbildung unterbindet und die Kette abschließt. Die Geschwindigkeit der Reaktion kann darüber gesteuert werden, wie viele Radikal-Bildner am Anfang hinzugefügt wurden.

Die Stufenwachstumsreaktion kommt ohne Radikalbildner aus, hat dafür aber den Nachteil, dass sich direkt viele Monomere unkontrolliert zu kleinen Oligomeren zusammenschließen und daraus eine breite Größenverteilung der Kettenlänge resultiert.

Besitzt ein Polymer Verzweigungen, ergibt sich die Möglichkeit, dass sich ein Geflecht oder Netzwerk bildet (s. Abb. 6.1). Jede Art des Aufbaus beeinflusst die Eigenschaften der Polymere enorm, z.B. schmelzen vernetzte Polymere nicht durch Erhitzen und lösen sich auch nicht in Lösungsmitteln, sie schwimmen höchstens auf oder zersetzen sich [Young11]. Dementsprechend lassen sich gewünschte Eigenschaften über die Zusammensetzung und die Verknüpfungen der verschiedenen Monomere einstellen, was bei der Vielzahl der bekannten Repetiereinheiten die Mannigfaltigkeit der Anwendungsgebiete für Polymere erklärt, sodass die Polymere z.B. als Plastiktüte, Autoreifen oder biegsame Ladungsträgerleitungsschichten in Hochleistungs-OLEDs [Mortimer10, Wang11] längst Einzug in den Alltag gefunden haben. Die hier verwendeten Monomere wurden danach ausgewählt, ein Chromophor zu besitzen, also eine im sichtbaren Spektrum strahlende Verbindung, wie z.B. eine Azobrücke ($R_1 - N = N - R_2$, Polymer **4**) oder ein Tiophen³⁹-basiertes Chromophor (Polymere **1-3**, **5**). Zudem bilden sie unter günstigen Bedingungen Mikrometerkugeln, was in den folgenden Kapiteln genauer vorgestellt und untersucht wird.

³⁹Ein Ring aus 4 Kohlenstoff- und einem Schwefelatom.

6.2 Herstellung der Polymer-Kugeln

Die Synthese der Polymere richtet sich nach den Veröffentlichungen, welche im Rahmen der Kollaboration mit der *Tsukuba Universität* (Japan) entstanden oder dieser direkt vorangegangen sind. Die genauen Vorschriften finden sich in den Publikationen [Fujinami12], [Yamazaki13], [Kuwabara13] und [Saito15].

Die Herstellung der Polymerkugeln basiert auf dem Prinzip der langsamen Ausfällung bei stetiger Erniedrigung der Löslichkeit [Adachi13]. Abbildung 6.2 veranschaulicht die Vorgehensweise: Ein kleines Fläschchen enthält das gut gelöste Polymer (z.B. in CHCl_3 , blau) und wird offen in ein größeres Gefäß gestellt, welches eine Flüssigkeit (z.B. Methanol, grün) enthält, in welchem sich das Polymer nicht oder nur sehr schlecht lösen lässt. Diese Flüssigkeit wird je nach Anwendungsgebiet als Nicht-Löser oder Fällungsmittel bezeichnet.



Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Dampf-Diffusions-Methode. Durch den Dampfdruck mischen sich beide Flüssigkeiten langsam und verringern die Löslichkeit des inneren (blauen) Lösungsmittels gegenüber dem Polymer, sodass das Polymer Kugeln bildet und ausfällt.

Das äußere Gefäß wird verschlossen und bei 25°C unter Lichtausschluss für drei Tage gelagert. Die Dampfdrücke der beiden Flüssigkeiten sorgen für eine sehr langsame, aber stetige Mischung untereinander. Da sich das Polymer in der äußeren Flüssigkeit nicht löst, verringert sich so über die Zeit die Löslichkeit

des inneren Gemisches. Das Polymer ist bestrebt, die Kontaktfläche zum Nicht-Löser zu minimieren. In drei Dimensionen führt dies zur Ausbildung von Kugeln, solange die Kristallinität der Monomere gering genug ist, um nicht zu überwiegen und anderen Formen wie Stäbe oder Platten zu bilden [Adachi13]. π -konjugierte Polymere, wie sie im Folgenden beschrieben werden, tendieren aufgrund ihres starren Rückgrades dazu anisotrop zu kristallisieren [Friend99], weshalb für diese bisher nur wenige Beispiele für Kugeln gefunden wurden [Pecher10, Kuehne12, Anwar13]. In diesem Kontext werden im Rahmen der vorliegenden Dissertation einige π -konjugierte alternierende Copolymere untersucht, welche selbstorganisiert zu homogenen isotropen Kugeln mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern bis wenigen Mikrometern wachsen, abhängig von der Lösungsmittel-Kombination, Temperatur, Fällungsdauer und Kettenlänge [Adachi13]. Diese Polymere bestehen aus zwei verschiedenen Gruppen in der Wiederholeinheit, meist aus Arylen- [Adachi13, Tong14], Anilin- oder Azobenzengruppen [Kukino10, Yamada15]. Durch ihre stark gewundene Hauptkette verringert sich ihre Veranlagung zur Kristallisation stark, was die Bildung isotroper Kugeln fördert. Röntgenbeugungsanalysen bestätigen die amorphen Strukturen [Tong14] und REM-Bilder zeigen die Homogenität der Kugeln sowie deren hohe sphärische Symmetrie (s. Abb. 6.3).

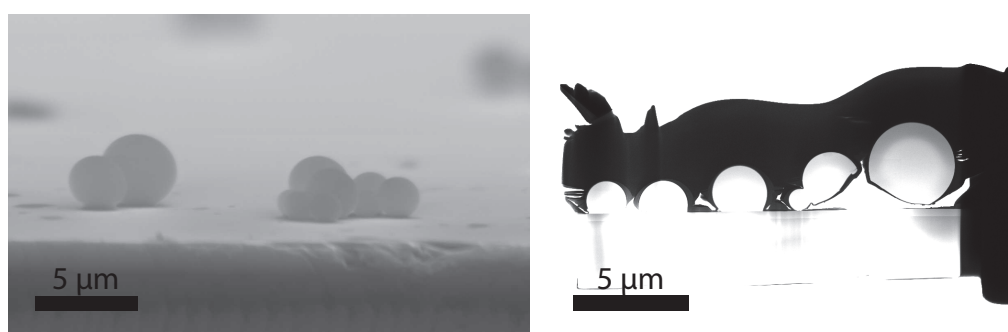


Abbildung 6.3: Seitliches Rasterelektronenmikroskop-(REM-)Bild und Querschnitt durch einige Kugeln, aufgenommen mit einem Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM). Dies zeigt, dass die Kugeln homogen gefüllt, rund und nicht an der Kontaktfläche abgeschnitten sind.

Die Suspension aus Kugeln und Lösungsmittel kann auf beliebige Substrate aufgebracht und getrocknet werden. Nach der Trocknung können einzelne Kugeln oder kleine Ensembles ausgesucht und charakterisiert werden.

6.3 Theorie der Whispering Gallery Modes

Die hier untersuchten Kugeln bestehen aus Polymeren, welche durch ihre strahlenden Monomere eine breite Photolumineszenz zeigen. Das entstehende Licht befindet sich aber zunächst innerhalb der Kugel, welche dielektrisch ist und mit ihrem erhöhten Brechungsindex eine Grenzfläche zur Umgebung besitzt. An dieser entsteht bei passendem Winkel nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz Totalreflexion und das Licht wird (im einfachsten Fall) auf eine Kreisbahn⁴⁰ innerhalb der Kugel gezwungen: Es entsteht ein sphärischer Resonator. Bei genügend hoher Qualität der Oberflächenbeschaffenheit und geringen Verlusten durch Absorption oder Streuung kann das Licht nach einem Umlauf mit sich selbst interferieren. Dies bildet Moden aus, wenn die Länge des Umlaufes einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge des Lichtes entspricht, ähnlich dem Effekt bei stehenden Wellen. Die erlaubten Moden werden historisch bedingt *Whispering Gallery Modes* (WGMs) genannt, da diese zuerst als akustische Moden auf der Galerie der St. Paul's Kathedrale von Lord Rayleigh beschrieben wurden [Rayleigh10]. Die vollständige Beschreibung basiert zudem auf den Arbeiten von Gustav Mie, dessen *Mie-Theorie* nicht nur für die Bestimmung der WGMs, sondern auch für präzise Berechnung von Streuprozessen an Mikroobjekten unabdingbar geworden ist [Mie08].

Zur Berechnung der WGMs wird eine dielektrische Kugel im Vakuum betrachtet [Nolting15, Oraevsky02, Weritz01]. Sowohl elektrische als auch magnetische Felder müssen dabei den Maxwell-Gleichungen

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{D}} = \rho_0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{B}} = 0, \quad \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{\mathcal{B}}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{j}_0 + \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} \quad (6.1)$$

⁴⁰Zur Anschauung ist der gedachte Lichtweg in Kapitel 6.5 in Abbildungen 6.6 und 6.8 dargestellt.

gehören. Im einfachsten Fall erfüllt dies eine ebene, harmonische Welle mit

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{E}} &= \mathcal{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{x} - i\omega t) \\ \vec{\mathcal{H}} &= \mathcal{H}_0 \exp(i\vec{k}\vec{x} - i\omega t) \quad ,\end{aligned}\tag{6.2}$$

welche im vorliegenden Fall um einen noch unbekannten Streuterm erweitert werden müsste. Einsetzen von Gleichung 6.2 in 6.1 liefert die vektoriellen Wellengleichungen

$$\begin{aligned}\Delta\vec{\mathcal{E}} + k^2\vec{\mathcal{E}} &= 0 \\ \Delta\vec{\mathcal{H}} + k^2\vec{\mathcal{H}} &= 0\end{aligned}\tag{6.3}$$

mit $k^2 = \epsilon\mu\omega^2$, unter Annahme Divergenz-freier Felder. Da eine beliebige reale Welle aus einer Linearkombination von ebenen, harmonischen Wellen besteht, kann gezeigt werden, dass auch jede Kombination die Gleichungen 6.3 erfüllt [Bohren07]. Da der Streuterm und damit das Feld innerhalb der Kugel noch zu bestimmen ist, werden zum Lösen der Wellengleichungen die Vektorfunktionen

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r}\psi) \quad \text{und} \quad \vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}\tag{6.4}$$

aus einer skalaren Funktion ψ und dem Ortsvektor \vec{r} erstellt. Dabei besitzen \vec{M} und \vec{N} alle Eigenschaften eines elektromagnetischen Feldes [Bohren07]. Mit den Vektor-Identitäten (s. Gleichungen 8.8 im Anhang) folgt direkt

$$\Delta\vec{M} + k^2\vec{M} = \vec{\nabla} \times [\vec{c}(\Delta\psi + k^2\psi)] \quad .\tag{6.5}$$

Damit erfüllen \vec{M} und \vec{N} die Wellengleichungen 6.3, wenn ψ eine Lösung der skalaren Gleichung

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0\tag{6.6}$$

ist. Damit vereinfacht sich die Vorgehensweise auf das Lösen einer skalaren Gleichung. Sinnvollerweise geschieht dies in Kugelkoordinaten, sodass Gleichung 6.6 zu

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0\tag{6.7}$$

wird. Aufgrund der Kugelsymmetrie kann über den Separationsansatz $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ das Problem einzeln gelöst werden und liefert

$$\psi_{\ell, m_\ell}(r, \theta, \phi) = CP_{\ell, m_\ell}(\cos \theta)(kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}(kr) \exp(\pm im_\ell \phi) \quad , \quad (6.8)$$

mit den Legendrepolyminen P_{ℓ, m_ℓ} und der Besselfunktion $J_{\ell+1/2}$ (s. Anhang, Kapitel 8.2 und 8.3). Damit folgt für die Felder innerhalb der Kugel

$$\left. \begin{aligned} \vec{\mathcal{E}}_{\ell, m_\ell}(r, \theta, \phi) &= C_i \vec{N}_{\ell, m_\ell}(k) \\ \vec{\mathcal{H}}_{\ell, m_\ell}(r, \theta, \phi) &= C_i \vec{M}_{\ell, m_\ell}(k) \end{aligned} \right\} \quad \text{TM} \quad (6.9)$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{\mathcal{E}}_{\ell, m_\ell}(r, \theta, \phi) &= C_i \vec{M}_{\ell, m_\ell}(k) \\ \vec{\mathcal{H}}_{\ell, m_\ell}(r, \theta, \phi) &= C_i \vec{N}_{\ell, m_\ell}(k) \end{aligned} \right\} \quad \text{TE} \quad (6.10)$$

mit den sphärischen Vektor-Funktionen $\vec{M}_{\ell, m_\ell}(k)$ und $\vec{N}_{\ell, m_\ell}(k)$ aus Tabelle 1 im Anhang, Kapitel 8.3 [Oraevsky02]. Diese sind eine Erweiterung der skalaren Kugelflächenfunktionen auf Vektorfelder. *TM* (E-Typ) und *TE* (H-Typ) steht für die Polarisierungen *transversal magnetisch* und *transversal elektrisch*, bei denen einmal die magnetische (TM) und einmal die elektrische (TE) Komponente in Ausbreitungsrichtung verschwindet. Einige Darstellungen dieser Felder werden in Kapitel 6.6 näher betrachtet. Kontinuitätsbetrachtungen zwischen Feldern innerhalb und außerhalb der Kugel führen zu charakteristischen Gleichungen, aus denen das Modenspektrum bestimmt werden kann [Matsko06]. Näherungsweise folgt für die Moden [Oraevsky02]:

$$\omega_\ell^{\text{TM}} \approx \frac{c}{a(\epsilon\mu)^{1/2}} \left[\ell + 1/2 + 1.85576(\ell + 1/2)^{1/3} - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon\mu - 1} \right)^{1/2} + \frac{3}{10\sqrt[3]{4}} 1.8557^2 (\ell + 1/2)^{-1/3} - 1.8557(\ell + 1/2)^{-2/3} \frac{\epsilon^{3/2}}{3\sqrt[3]{2}(\epsilon - 1)^{3/2}} + O((\ell + 1/2)^{-1}) \right] \quad (6.11)$$

$$\omega_{\ell}^{\text{TE}} \approx \frac{c}{a(\epsilon\mu)^{1/2}} \left[\ell + 1/2 + 1.85576(\ell + 1/2)^{1/3} - \frac{1}{\mu} \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon\mu - 1} \right)^{1/2} + \frac{3}{10\sqrt[3]{4}} 1.8557^2 (\ell + 1/2)^{-1/3} - 1.8557(\ell + 1/2)^{-2/3} \frac{3\epsilon - 2}{3\sqrt[3]{2}\sqrt{\epsilon}(\epsilon - 1)^{3/2}} + O((\ell + 1/2)^{-1}) \right]. \quad (6.12)$$

a, ϵ und μ sind der Radius der Kugel, die dielektrische Funktion und die Permeabilität. Die Wellenlänge wird über $\lambda_{\ell}^{\text{TM,TE}} = 2\pi c/\omega_{\ell}^{\text{TM,TE}}$ berechnet. ℓ ist der Modenindex oder auch Drehimpulsquantenzahl⁴¹, welche in erster Näherung die Anzahl der ganzen Wellenlängen anzeigt, die in einen Umfang der Kugel passen. Als weitere Quantenzahlen zur Beschreibung der WGMs existieren die azimutale und die radiale Modenzahl m_{ℓ} und q . Die Differenz zwischen ℓ und m_{ℓ} bestimmt die Anzahl der Feld-Knoten in azimutaler Richtung, wobei die m_{ℓ} 's bezüglich ℓ für eine perfekte Kugel energetisch entartet sind. $(q - 1)$ zeigt hingegen die Knoten in radialer Richtung an.

6.4 Experimentelle Whispering Gallery Modes

Im Folgenden werden vier verschiedene π -konjugierte alternierende Polymere auf ihre optischen Eigenschaften, insbesondere auf ihre WGMs untersucht⁴². Die Strukturformeln sind in Abbildung 6.4a-d dargestellt und die aus dem Polymer geformten Kugeln darunter in Abb. 6.4e-h. Der Einfachheit halber werden die vier untersuchten Polymere, Abb. 6.4 entsprechend, im Folgenden mit „1“-„4“ bezeichnet.

Die kolloidale Suspension (auch kolloidale Lösung genannt) der Polymerkugeln wird auf ein gesäubertes Silizium-Substrat gebracht und bei leichtem Unterdruck getrocknet, sodass die Lösungsmittel verdampfen. Einzelne Kugeln werden der Größe nach ausgesucht und spektroskopiert. Die Anregung findet mit einem 405 nm Linos Festkörperlaser statt und die emittierte PL wird über einen

⁴¹engl. *angular momentum number*.

⁴²Diese Untersuchungen sind veröffentlicht unter Tabata & Braam *et al.*, *Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators* Sci. Rep. **4**, 5902 (2014), [Tabata14].

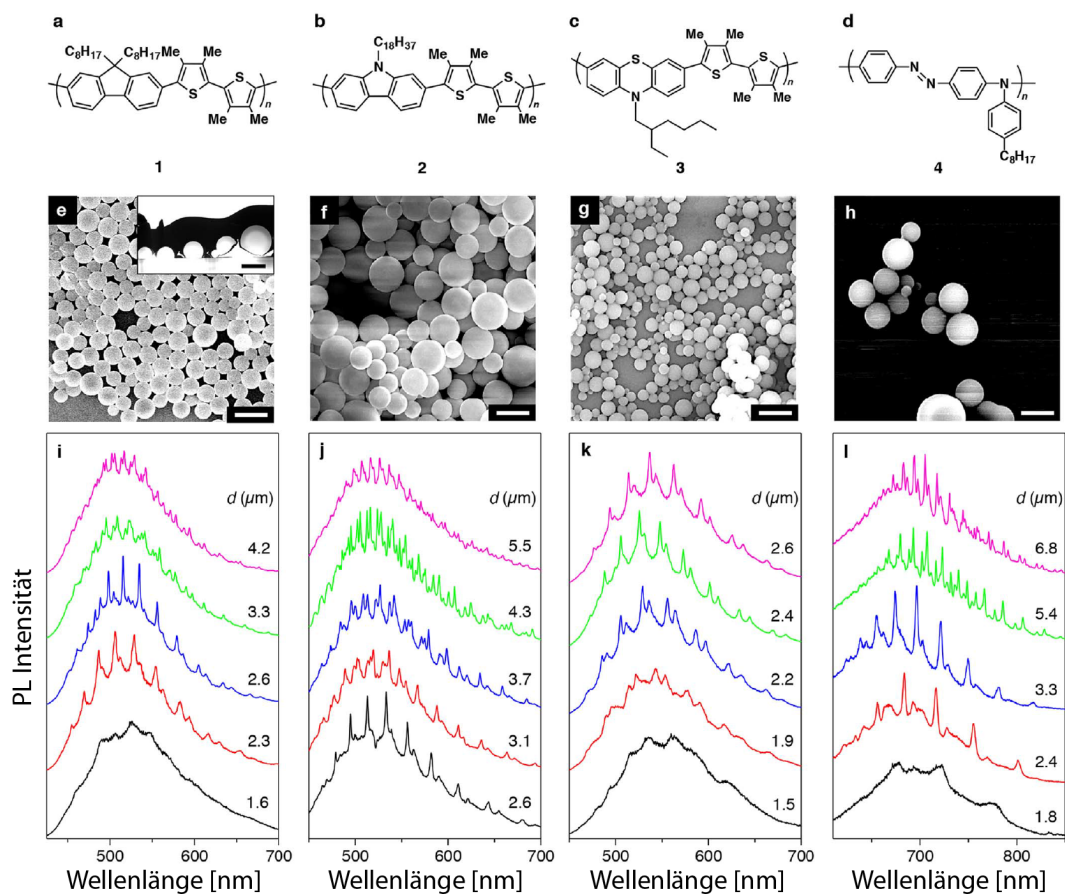


Abbildung 6.4: WGM Photoemission von π -konjugierten alternierenden Copolymer-Mikrokugeln. (a-d) Strukturformeln der Polymere **1-4**. (e-h) REM-Bilder der selbstorganisierten Kugeln, 5 μm Skala. (i-l) Normierte PL-Spektren der Polymerkugeln mit verschiedenen Kugeldurchmessern. Mit zunehmendem Durchmesser nimmt die Anzahl der WGMs im betrachteten Intervall zu und deren Halbwertsbreite verringert sich.

optischen Aufbau mit einem 500 mm Cerny-Turner-Spektrometer zu einer LN_2 -gekühlten CCD geleitet (s. Aufbau in Abb. 3.2). Abbildungen 6.4i-l zeigen exemplarisch Spektren für verschiedene Kugelgrößen. Es zeigt sich grundsätzlich ein breiter PL-Untergrund, welcher charakteristisch für die Polymere ist und auch bei dünnen Schichten vorkommt. Die Breite und Position dieses Untergrundes ist dabei abhängig von der Kettenlänge der Polymere. So steigt zum Beispiel die Emissionsenergie mit wachsender Kettenlänge, sodass eine Verbreiterung der Emission auf eine breitere, d.h. polydispersere Größen- bzw. Längen-Verteilung

rückschließen lässt. Auf dem Untergrund finden sich einzelne scharfe Emissionslinien, die WGMs. Deren Breite, Anzahl und energetische Position ist abhängig vom Durchmesser der Kugeln. Abb. 6.4 zeigt deutlich, dass für alle Polymere die Moden mit steigendem Durchmesser zunehmen, zusammenrücken und an Schärfe zunehmen. Die Größenabhängigkeit wird dabei von den Gleichungen 6.11 und 6.12 beschrieben. Die Schärfe der Resonanz, der Quality-(Q-)Faktor, nimmt zu, da die Krümmung der Kugeloberfläche mit steigendem Radius abnimmt und damit die Totalreflexion im Inneren begünstigt. Der Q-Faktor ist dabei definiert als $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$. Er setzt sich zusammen aus den Einzelbeiträgen der Verlustmechanismen [Braginsky89],

$$Q^{-1} = \sum_i Q_i^{-1} = Q_{\text{int}}^{-1} + Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{surf}}^{-1} \quad , \quad (6.13)$$

und kann für 60–200 μm große Quarzglas-Kugeln $> 2 \cdot 10^9$ [Collot93] und für SiF_2 -Kugeln sogar $> 2 \cdot 10^{10}$ betragen [Savchenkov04]. Die Einzelbeiträge sind dabei Absorption innerhalb der Kugel (Q_{int}), Strahlungsverluste (Q_{rad}) und Streuung an Oberflächen-Defekten (Q_{surf}). Diese hohen Q-Faktoren sind aber bisher nur in dielektrischen Kugeln gemessen worden, welche für die Lumineszenz zusätzlich mit Farbstoffen dotiert werden mussten. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymerkugeln besitzen hingegen bereits durch ihren optisch aktiven Hauptstrang eine inhärente Lumineszenz nach Anregung, sodass sie in der Form einer Kugel einen sphärischen selbstleuchtenden Resonator bilden. Durch die Selbstorganisation besitzen die Kugeln eine solch geringe Oberflächenrauigkeit, dass sie Q-Faktoren von bis zu 600 aufweisen. Diese kommen zwar noch nicht an die Modenschärfe von Quarzglas- oder SiF_2 -Kugeln heran, sind aber bereits nah am Q-Faktor Polymer-basierter dotierter Dielektrika mit $10^3 - 10^4$ [Kuwata-Gonokami98].

Für kleine Kugeln ist die Rauigkeit nicht der begrenzende Faktor, da die Breite der Resonanz mit sinkendem Kugeldurchmesser zunimmt (s. Abb. 6.4). Hier wird die Krümmung der Oberfläche so groß, dass der Winkel für das Snellius'sche Brechungsgesetz nicht mehr für die Totalreflexion ausreicht und Strahlungsverluste zunehmen. Erst bei genügend großen Kugeln ($r > 2 \mu\text{m}$) und einer Oberflächenrauigkeit $\sigma < 50 \text{ nm}$ wird die interne Absorption zum begrenzenden Faktor. Dies

wird in den folgenden Kapiteln für Polymer **5** entscheidend, welches gesondert betrachtet wird.

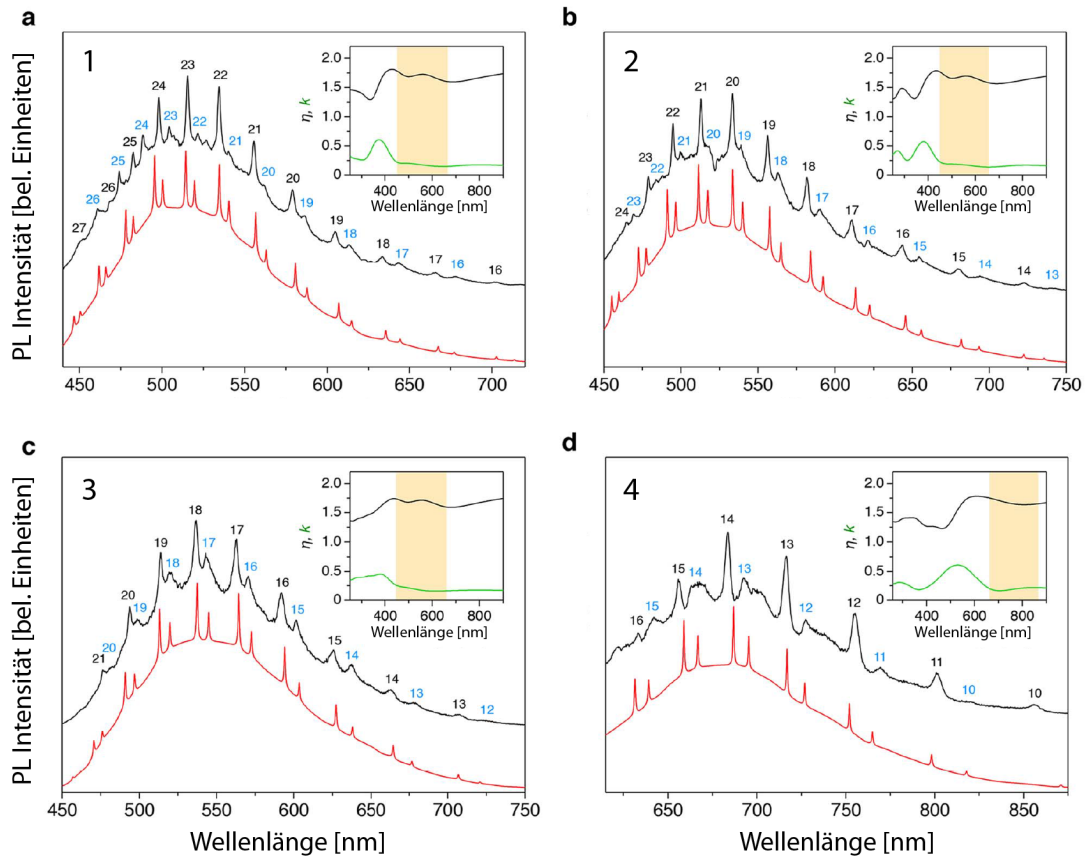


Abbildung 6.5: PL-Spektren mit WGMs der Polymere **1-4** (a-d) und passenden Simulationen. Die Moden sind farblich beschriftet (TM blau, TE schwarz). Die Insets zeigen die entsprechenden komplexen Brechungsindizes für die rekursive Modenberechnung.

Zum direkten Vergleich der Polymere **1-4** zeigt Abb. 6.5 PL-Spektren einzelner Kugeln der gleichen Größe mit einem Durchmesser von jeweils etwa $2,5\,\mu\text{m}$ in schwarz, zusammen mit einer simulierten Kurve darunter in rot. Die Ordnung ℓ ist vermerkt für TM-Moden in blau und für TE-Moden in schwarz. Für die Simulation der gemessenen Spektren wird ein breiter Untergrund angenommen, auf dem die einzelnen WGMs mit Lorentz-Form sitzen. Deren Breite wird so angenommen, dass sie in etwa den experimentellen Daten entsprechen, und die Intensität wird mit der Untergrund-PL gewichtet. Die berechnete Wellenlängen-

position ist nach den Gleichungen 6.11 und 6.12 abhängig von der dielektrischen Funktion ϵ und damit vom Brechungsindex η . Dieser ist wellenlängenabhängig, wie die Insets in Abb. 6.5 zeigen. Dadurch sind die Bestimmungsgleichungen nicht mehr implizit und müssen rekursiv berechnet werden. Die Implementierung findet mithilfe von Mathematica statt. Dabei wird von jeder Kugel zunächst der Radius optisch durch ein Mikroskop bestimmt. Im Rahmen des Fehlers von ± 200 nm bei der Bestimmung der Größe passt die Simulation den Radius so an, dass TE- und TM-Moden für gegebene Ordnungen ℓ passen. Dadurch wird der Kugelradius effektiv mit wesentlich höherer Genauigkeit bestimmt, im Schnitt eine Größenordnung genauer.

Die simulierten Resonanz-Positionen stimmen vor allem auf der langwelligen Seite des Spektrums gut mit den gemessenen überein. Auf der kurzwelligen Seite nimmt die Abweichung zu, was der dort herrschenden stärkeren Änderung der dielektrischen Funktion zugeschrieben wird. Kleine Fehler bei der Ellipsometrie-messung beeinflussen die Modenposition bei einer schwankenden dielektrischen Funktion stärker als bei einer monotonen Funktion.

Die Indizes bei Polymer 4 sind etwas kleiner als die der Polymere 1-3, da dieses bei höheren Wellenlängen emittiert und sich dort die niedrigeren Moden befinden.

6.5 Visualisierung einzelner Moden

Whispering Gallery Modes basieren auf dem Prinzip der Totalreflexion innerhalb des dielektrischen Körpers. Schwebt die Kugel im Raum, bleibt das Licht eingeschlossen und zirkuliert innerhalb der Kugel, bis Strahlungsverluste durch z.B. evaneszente Wellen oder Streuung an Oberflächen-Defekten das Licht auskoppeln (s. Kapitel 6.4).

Liegt die zu untersuchende Polymerkugel allerdings bedingt durch den Aufbau der Messung auf einem Substrat, ist auf der Größe der Kontaktfläche die Bedingung für Totalreflexion nicht mehr erfüllt, da der Unterschied im Brechungsindex zwischen Kugel und Substrat nicht mehr groß genug ist. Damit 'lecken' Moden, welche vertikal durch den Kontaktpunkt laufen, an dieser Stelle in das Substrat. Es bleiben nur solche Moden intakt, welche horizontal zum Substrat laufen und damit keinen direkten Kontakt haben. Abb. 6.6a und 6.6b veranschaulichen diesen Zusammenhang.

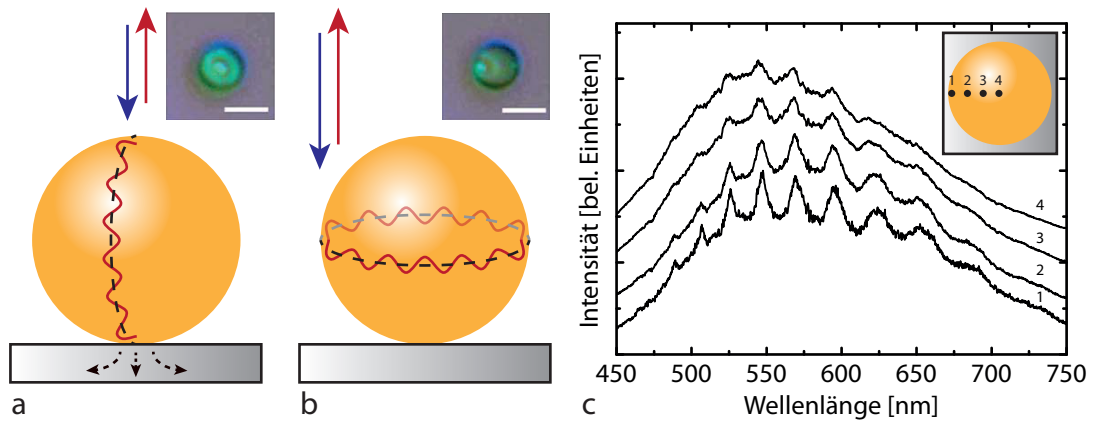


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung einer zentralen (a) und dezentralen Laseranregung (b). Die Anregung (blauer Pfeil) und Emission (roter Pfeil) sowie die umlaufenden Moden sind eingezeichnet. Vertikale Moden können sich durch den Substratkontakt nicht ausbilden. Die Insets zeigen Realbilder. Die Spektren in (c) zeigen eine Positionsabhängigkeit der Moden, passend zur schematischen Aufsicht des Insets.

Das lässt sich auch experimentell nachweisen. Abb. 6.6c zeigt Spektren verschiedener Anregungspositionen. Werden Kugeln zentral am 'Nordpol'⁴³ angeregt (Position 4 im Inset), muss das Licht zwangsweise durch den diagonal gegenüberliegenden Punkt laufen, welcher dem Auflagepunkt entspricht, sodass das Licht ohne Ausbildung von Moden ausgekoppelt wird. Die PL entspricht der des reinen Polymers. Liegen Anregungs- und Detektionspunkt dagegen auf dem Äquator der Kugel, sind ausgeprägte Moden zu erkennen (Position 1). Ein sukzessives Abrastern einer Kugel ermöglicht dann zu erkennen, an welchen Stellen die Moden genau auftreten, sodass durch eine 2D-Darstellung des entsprechenden Wellenlängenbereiches die Visualisierung einzelner Moden möglich wird.

Dies geschieht folgendermaßen: Die Kugel wird in virtuelle Segmente unterteilt, Punkt für Punkt abgerastert und für jedes Segment der Kugel wird ein Spektrum aufgenommen. Eine Integration über das gesamte Spektrum liefert zunächst ein Bild der PL-Intensität⁴⁴ der Kugel (s. Abb. 6.7b), welches dem Realbild ähn-

⁴³Die Kugel wird so definiert, dass der Auflagepunkt dem Südpol entspricht (polarer Winkel $\theta = \pi$), während der Äquator parallel zum Substrat verläuft.

⁴⁴engl. *intensity map*.

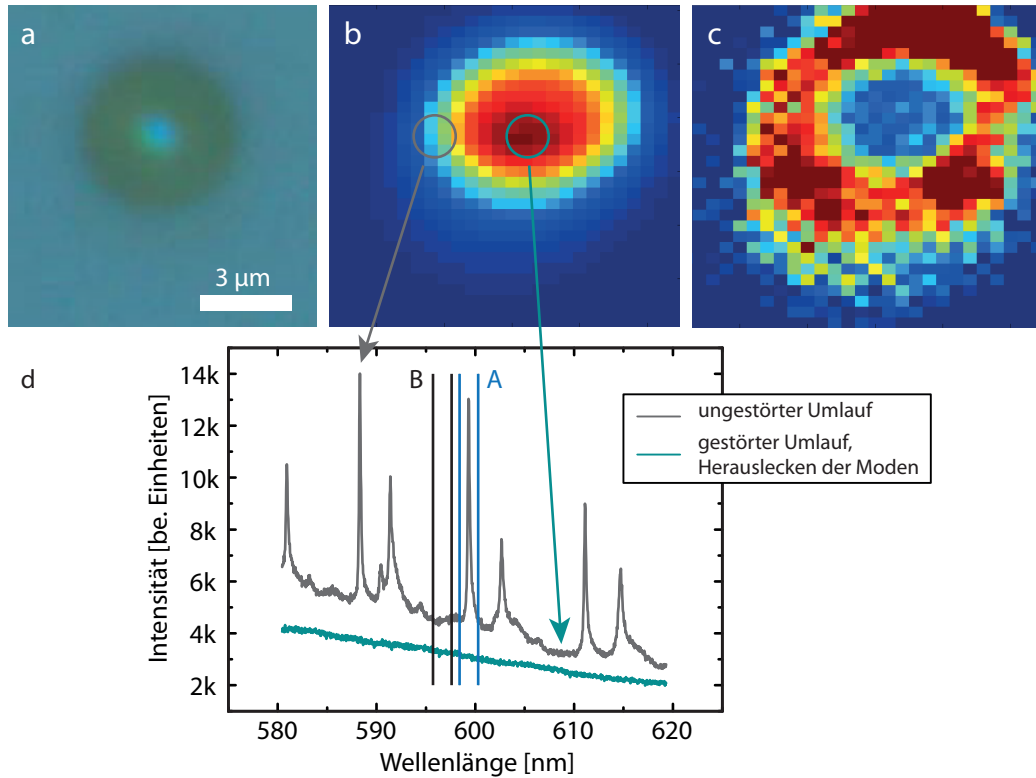


Abbildung 6.7: Realbild (a), orts aufgelöste Darstellung der Intensität der Kugel (b) und des Intensitätsquotienten I_A/I_B (c). (d) zeigt Beispielspektren der Kugel am Rand (grau) und im Zentrum (grün), aus denen die Bereiche A und B gewählt werden.

lich ist. Mithilfe eines entwickelten MatLab-Programmes können die Spektren innerhalb dieser Grafik betrachtet und eine einzelne Mode zur Untersuchung ausgewählt werden. Deren Resonanz im Spektrum umschließt eine Region A (s. Abb. 6.7d), welche integriert wird zur Intensität I_A . Als zweites wird eine Moden-freie Stelle der gleichen Breite gewählt, möglichst in der Nähe der ersten Region, und zur Intensität I_B aufsummiert. Diese repräsentiert den PL-Untergrund ohne Resonanzen. Wird nun das Verhältnis I_A/I_B für jede abgerasterte Position gebildet, ist allein durch den Zahlenwert ersichtlich, ob diese Mode an einer gewissen Position vorherrscht ($I_A/I_B \gg 1$) oder nur Untergrund zu sehen ist ($I_A/I_B \approx 1$). So wird jedes Spektrum auf nur einen Zahlenwert reduziert, sodass daraus eine 2D-Abbildung erstellt werden kann. Abb. 6.7c zeigt einen solchen Plot und damit die Visualisierung der gewählten Mode. Die roten Bereiche zeigen deutlich,

dass die Mode ausschließlich um den Äquator der Kugel zu finden ist. Dies veranschaulicht noch einmal die Deutung des 'Leckens' horizontaler Moden in das Substrat, da das Zentrum in dem betrachteten Spektralbereich modenfrei ist.

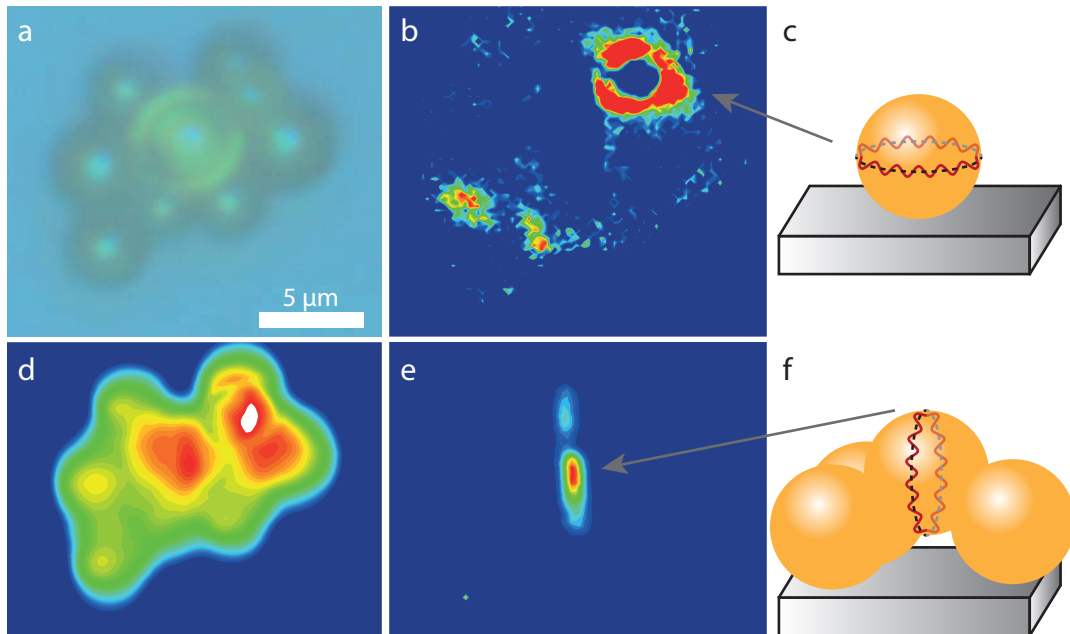


Abbildung 6.8: Realbild (a) und zugehörige Intensitätskarte (d). Ein Rasterbild des Intensitätsquotienten I_A/I_B zeigt eine horizontale Mode in (b), während der Quotient eines anderen Wellenlängenbereiches mit I_C/I_D in (e) eine vertikale Mode offenbart. (c) und (f) zeigen schematisch die Positionierung der Kugeln, welche zu der unterschiedlichen Modenausprägung führt.

Untersuchungen an kleinen Ensembles unterstützen diese Beobachtung. Liegt eine Kugel derart auf drei anderen, dass sie das Substrat nicht berührt, ist der Kontaktpunkt nicht mehr am Pol, sondern an den Seiten der Kugel (s. Abb. 6.8f). Horizontale Moden fließen in die angrenzenden Kugeln und sind weniger ausgeprägt, während sich dagegen nun vertikale Moden störungsfrei ausbilden können. Die vertikalen Moden sind aufgrund der Kugelsymmetrie die gleichen wie die horizontalen mit verändertem Blickwinkel. Da diese von oben betrachtet werden, erscheinen sie als Striche auf der Kugel, wie Abbildung 6.8e verdeutlicht.

Im selben Ensemble zeigen sich auch horizontale Moden, wenn die unteren Kugeln betrachtet werden (s. Abb. 6.8b). So reicht ein einziges Abrastern, um genug

Informationen über alle Moden zu sammeln. Es müssen zur Auswertung nur die Intervalle I_A und I_B den zu untersuchenden Moden angepasst werden, so wie in Abb. 6.7 gezeigt.

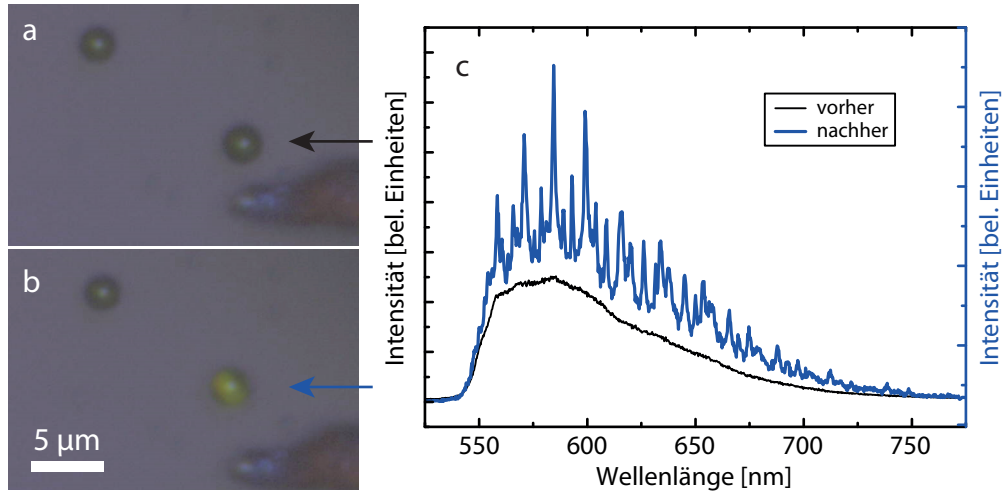


Abbildung 6.9: Realbild vor (a) und nach (b) Verschieben mithilfe eines Mikro-manipulators. Es ist eine markante Farbänderung von gräulich nach strahlend gelb sichtbar, was eine Veränderung der Abstrahlcharakteristik andeutet. (c) zeigt die Spektren vorher (schwarz) und nachher (blau). Es ist eine deutliche Ausprägung von WGMs zu erkennen.

Der Einfluss des Substrates auf die Qualität der Moden lässt sich noch weiter verringern, indem die Kugeln auf der Oberfläche verschoben werden. Herstellungs- und Trocknungs-bedingt besitzen die Kugeln eine relativ große Kontaktfläche zum Substrat. Durch eine mit Mikrometerschrauben versehene Nadel lässt sich die Position einer Kugel nahezu beliebig verändern. Abb. 6.9 zeigt eine solche Kugel vor und nach dem Verschieben; die Nadel ist jeweils im rechten unteren Bildrand zu erkennen. Es bleibt ein Krater zurück, in dem sich die Kugel befunden hat. Die Minimierung der Kontaktfläche maximiert die Qualität der Moden derart, dass sogar eine signifikante Farbänderung im Mikroskopbild zu erkennen ist. Die ausgeprägten Maxima des Spektrums schieben die Farbe von grau zu einem leuchtenden gelb. Spektral zeigt sich, dass der Graben zuvor jede Ausprägung der Moden verhindert hatte, während nun hohe Q-Faktoren gemessen werden (s. Abb 6.9c).

6.6 Aufhebung der azimuthalen Entartung

Die Minimierung der Kontaktfläche zwischen Kugeln und Substrat aus dem vorhergehenden Kapitel 6.5 maximiert den Q-Faktor für ein gegebenes Polymer. Wird diese Technik bei einem Polymer angewandt, welches bereits scharfe Moden zeigt, ermöglicht dies, kleinste Veränderungen der Modenposition oder Substrukturen aufzulösen. Eine solche Verbindung ist Polymer **5**⁴⁵. Abb. 6.10a zeigt ein Spektrum einer solchen Kugel mit $1,86\text{ }\mu\text{m}$ Radius. Auf dem breiten Untergrund befinden sich scharfe Resonanzen, welche wie bereits zuvor mit den Gleichungen 6.11 und 6.12 für die (gestrichelten) TE- und (durchgezogenen) TM-Moden angepasst wurden. Kleine Abweichungen werden der gemittelten dielektrischen Funktion zugeordnet, während zusätzliche Resonanzen höheren radialen Moden ($q > 1$) entsprechen [Kuwata-Gonokami98]. Im Inset sind ein REM-Bild und die zugehörige chemische Strukturformel dargestellt. Abb. 6.10b zeigt das Spektrum zweier Moden (TE, $\ell = 35$, und TM, $\ell = 34$) einer anderen Mikrokugel mit Radius $2,13\text{ }\mu\text{m}$ in Hochauflösung (1200/mm-Gitter). Die Halbwertsbreite der Moden beträgt 160 pm, was eine 10-fache Verbesserung des Q-Faktors ist gegenüber anderen π -conjugierten Polymeren [Tabata14]. Kontinuierliche Anregung dieser Kugel bei $7,5\text{ }\mu\text{W}$ (ungefähr 750 W/cm^2) unter Umgebungsbedingungen führt zu einer Verschiebung und einem Aufspalten aller Moden in ein Multiplett scharfer Linien (s. Abb. 6.10c). Diese besitzen Linienbreiten, welche noch schmaler sind als die der Ursprungslinie und nur noch durch die optische Auflösung des verwendeten Aufbaus begrenzt werden. Durch eine Entfaltung der experimentellen Daten wird der Q-Faktor auf ungefähr 10^4 abgeschätzt, was der höchste gemessene Wert ist für organische Mikrokugeln dieser Größe⁴⁶. Da die Oberflächenrauigkeit eine obere Grenze für den Q-Faktor setzt [Braginsky89], beweist die Beobachtung einer solchen geringen Linienbreite die hohe morphologische Qualität der hergestellten selbst-organisierten Polymerkugeln. Der Oberflächenbeitrag zum Q-Faktor berechnet sich durch

$$Q_{\text{surf}} = \frac{16\pi^5 \sigma^2 \eta^2 q^{5/2}}{3\lambda^2 \ell^{10/3}} \quad , \quad (6.14)$$

⁴⁵Die weitere Argumentation richtet sich nach der eigenen Veröffentlichung Braam *et al.*, *Optically induced mode splitting in self-assembled, high quality-factor conjugated polymer microcavities* Sci. Rep. **5**, 19635 (2015), [Braam15].

⁴⁶Höhere Q-Faktoren existieren zwar bei Farbstoff-dotierten Mikrokugeln [Kuwata-Gonokami98], aber bei solchen, welche um Größenordnungen ausgedehnter waren.

sodass daraus die Oberflächenrauigkeit auf $\sigma \leq 30$ nm abgeschätzt werden kann. Sind die Verlustmechanismen durch Absorption oder Abstrahlung in der gleichen Größenordnung oder sogar größer als die der Rauigkeit (was realistisch ist), wäre die Oberfläche noch weitaus glatter.

REM-Bilder unterstützen diese These (s. Inset in Abb. 6.10a). Dass die Linienbreite der Moden nach der Aufspaltung abnimmt, deutet zudem darauf hin, dass die ursprüngliche Mode eine Superposition von vielen nahezu entarteten Linien war, was eine leichte inhomogene Verbreiterung durch unvollständigen Überlapp zufolge hatte.

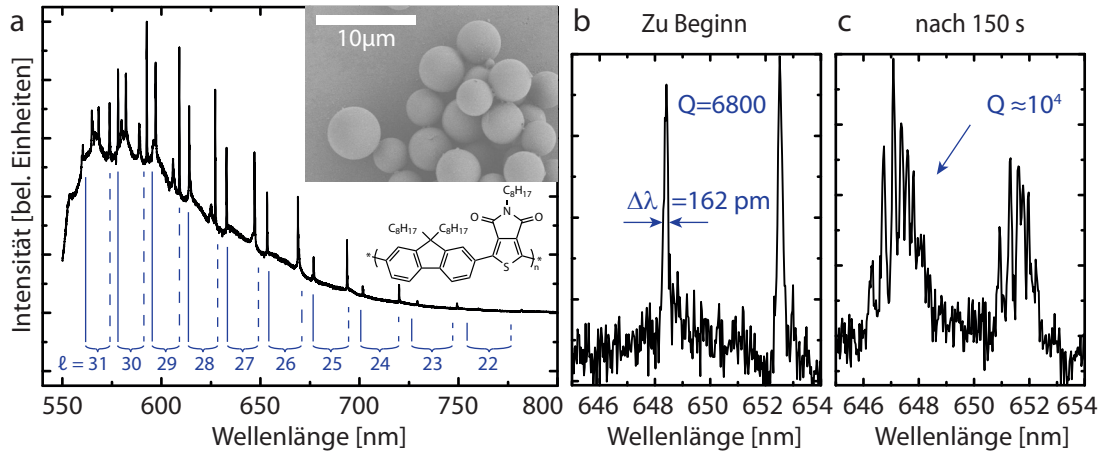


Abbildung 6.10: a) Gemessenes PL-Spektrum einer einzelnen selbstorganisierten Kugel (Radius $r = 1,86$ nm) aus einem π -konjugierten alternierenden Copolymer. Im Inset ist dessen chemische Strukturformel und eine REM-Aufnahme abgebildet. Scharfe WGMs werden beobachtet, deren berechnete TE- (gestrichelt) und TM-Modenposition (durchgezogen) anhand ihrer Drehimpulsquantenzahl ℓ eingezeichnet ist. b) Hochauflösendes Spektrum der $\ell = 35$ TE und $\ell = 34$ TM-Mode einer weiteren Kugel (Radius $r = 2,13$ μ m). c) Aufspalten der Moden aus Teil b) nach 150 s Laseranregung mit $7,5$ μ W.

Das Spektrum aus Abb. 6.10c wurde nach 100 s bei $1,5$ μ W Anregungsleistung und darauffolgenden 150 s bei $7,5$ μ W aufgenommen. Die komplette Zeitentwicklung der Modenaufspaltung ist in Abb. 6.11b dargestellt. Dort findet bei $1,5$ μ W (unterhalb der weißen Linie) eine vernachlässigbare Änderung der Spektren statt. Bei höheren Leistungen spalten die Linien hingegen auf und entfernen sich kontinuierlich voneinander. In Abb. 6.11c, welche eine Vergrößerung der $\ell = 35$ TE-

und $\ell = 34$ TM-Moden zeigt, kann zudem gesehen werden, dass die Aufspaltung am größten ist für kleine Wellenlängen.

Bevor eine Aufspaltung auftritt, sind TE- und TM-Moden innerhalb einer Kugel $(2\ell + 1)$ -fach entartet in Bezug auf die azimutale Modenzahl $m_\ell = -\ell, \dots, \ell$ [Lai90], s. auch Kapitel 6.3. Um die Bedeutung der azimutalen Modenzahl hervorzuheben, zeigt Abb. 6.11a den Betrag der elektrischen Feldverteilung auf der Kugeloberfläche, berechnet für $\ell = 35$ TE und unterschiedliche Werte von m_ℓ , mittels der Lösungen der Maxwell-Gleichungen innerhalb einer dielektrischen Kugel⁴⁷ [Oraevsky02]. Für $|m_\ell| = \ell$ ist das elektrische Feld hauptsächlich auf die äquatoriale Ebene begrenzt. Für $|m_\ell| \neq \ell$ gibt es $(\ell - |m_\ell|)$ Knoten entlang des polaren Winkels, sodass sich das Feld mehr und mehr über die Kugel erstreckt (s. Abb. 6.11a). Mit sinkendem $|m_\ell|$ schieben die Feldmaxima in Richtung der Pole, was für die Interpretation der im weiteren Verlauf gezeigten experimentellen Daten wichtig wird.

Alle derartigen Feldverteilungen gehören zur gleichen Resonanzfrequenz. Die Entartung wird hingegen aufgehoben, wenn die sphärische Symmetrie gebrochen wird. Dies wurde bereits gezeigt, z.B. an deformierten Flüssigkeitstropfen [Chen91, Yorulmaz09] oder durch Zusammenschmelzen zweier Festkörperkugeln zu einer [Trevitt06]. Um die vorliegenden Beobachtungen zu erklären, wird in erster Näherung angenommen, dass die Laseranregung eine derartige Störung verursacht, dass sich die Kugel zu einem Ellipsoiden verzerrt⁴⁸. Nach Störungsrechnung von Lai *et al.* sind die Moden nun nicht mehr entartet und die m_ℓ -abhängigen Frequenzen können durch

$$\omega(m_\ell) = \omega_0 \left[1 - \frac{\beta}{6} \left(1 - \frac{3m_\ell^2}{\ell(\ell + 1)} \right) \right] \quad (6.15)$$

berechnet werden [Lai90]. Dabei ist $\beta = (r_{\text{pol}} - r_{\text{equ}})/r_{\text{eff}}$ die Elliptizität, r_{pol} , r_{equ} und $r_{\text{eff}} = (r_{\text{equ}}^2 r_{\text{pol}})^{1/3}$ entsprechend polarer, äquatorialer und effektiver Radius. ω_0 ist die Frequenz aus den Gleichungen 6.11 und 6.12 und damit abhängig von r_{eff} , sodass für eine schrumpfende (wachsende) Kugel das komplette Multiplett zu kürzeren (längeren) Wellenlängen schiebt. Mit bekanntem Radius r_0 und

⁴⁷s. Gleichungen 6.9 und 6.10 mit den Vektor-sphärischen Funktionen im Anhang in Tab. 8.3.

⁴⁸Die Störung wird durch eine Verzerrung mit Kugelflächenfunktionen (s. Kapitel 8.2) angenommen.

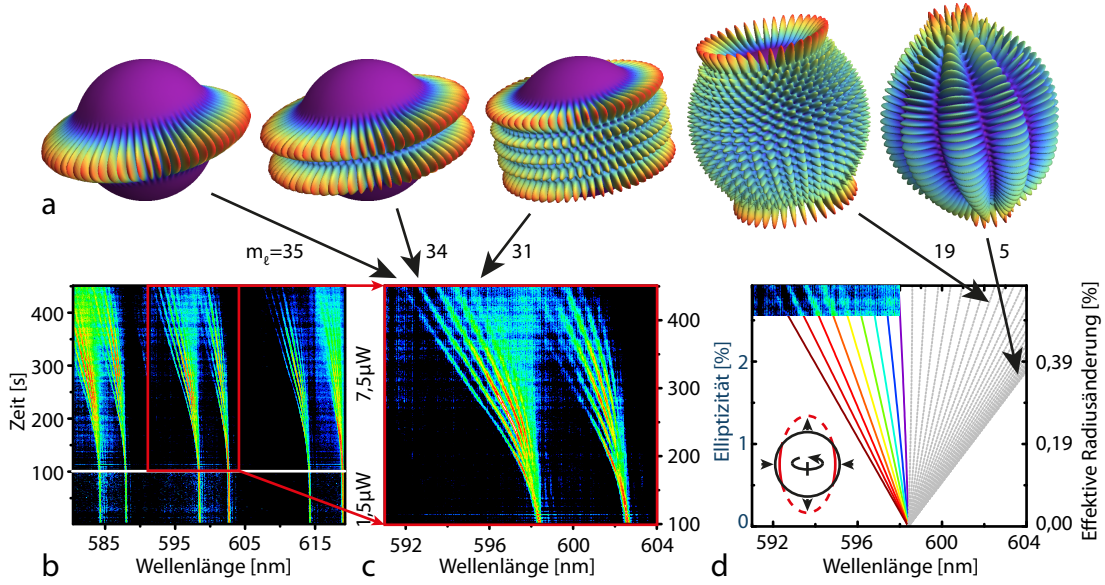


Abbildung 6.11: a) Berechnete Verteilung des elektrischen Feldbetrages auf der Kugeloberfläche für dieselbe Drehimpulsquantenzahl $\ell = 35$ und ausgewählte azimutale Modenzahlen m_ℓ . b) Spektrale Zeitentwicklung der experimentell beobachteten Resonanzen. Unter Laseranregung mit $7,5 \mu\text{W}$ spalten die Moden in ein Multiplett auf. c) Vergrößerung des in b) rot umrandeten Bereiches. d) Berechnete Modenaufspaltung unter Verwendung von Gleichung 6.15 und der Annahme einer prolaten Kugelverformung, welche linear in der Zeit stattfindet. Gestrichelte Linien deuten Moden mit $m_\ell \ll \ell$ an, welche nicht im Experiment beobachtet werden. Der theoretische Verlauf zeigt eine gute Übereinstimmung mit den überlagerten Messdaten.

Frequenz $\omega_0(r_0)$ der ungestörten Kugel kann damit die Aufspaltung modelliert werden, um jeder Linie ihre entsprechende polare Modenzahl m_ℓ zuzuordnen.

Hierbei sei erwähnt, dass alle Betrachtungen bezüglich der Geometrie gültig sind im Sinne der *optischen* Weglänge. Die optische Weglänge in einem Dielektrikum wird sowohl durch die geometrische Länge, d.h. der zurückgelegten Strecke, als auch durch den Brechungsindex bestimmt. Damit ist eine lokale Änderung der dielektrischen Funktion ununterscheidbar von einer tatsächlichen geometrischen Formveränderung. Im Sinne der optischen Eigenschaften hätten beide Mechanismen denselben Effekt, sodass es keine Beeinträchtigung der folgenden Schlussfol-

gerungen gibt. Der Kürze halber werden im weiteren Verlauf beide Möglichkeiten unter dem Begriff „Formänderung“ zusammengefasst.

Aus Gleichung 6.15 folgt, dass die Modenaufspaltung am größten ist zwischen $|m_\ell| = \ell$ und $|m_\ell| = \ell - 1$ und monoton sinkt mit fallendem $|m_\ell|$. Da experimentell die größte Aufspaltung auf der kurzen Wellenlängenseite des Multipletts zu finden ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Mode mit der kleinsten Wellenlänge zu $|m_\ell| = \ell$ gehört. Daraus folgt direkt, dass die Formveränderung, hervorgerufen durch die Anregung, prolater Natur ist ($\beta > 0$) anstelle oblater ($\beta < 0$).

Werden aus den experimentellen Daten sowohl die ungestörte Frequenz ω_0 als auch $\omega_{m_\ell=\ell}$ und $\omega_{m_\ell=\ell-3}$ nach 450 s Anregung genommen⁴⁹, ergeben sich die polaren und äquatorialen Radien aus einer Anpassung an Gleichung 6.15. Die relativen Änderungen für die betrachtete Kugel (Radius $r_0 = 2,13 \mu\text{m}$) betragen $\delta r_{\text{pol}} \approx 87,5 \text{ nm}$ und $\delta r_{\text{equ}} \approx -24,8 \text{ nm}$, was einer Elliptizität von $\beta \approx 2,9\%$ entspricht. Dies rechtfertigt die Nutzung von Gleichung 6.15, welche nur für kleine Exzentrizitäten gültig ist. Zudem betragen die Änderungen im Volumen und effektivem Radius $\delta V \approx 1,7\%$ bzw. $\delta r_{\text{eff}} \approx 0,56\%$. Damit wird die Berechnung der gesamten Modenentwicklung unter der Annahme einer zeitlich linearen Änderung der Radien möglich, s. Abb. 6.11d. Die Simulationen passen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, vor allem dann, wenn die experimentelle Modenaufspaltung linear in der Zeit ist. Das ist vor allem im Überlapp der theoretischen und experimentellen Daten im oberen Teil der Abb. 6.11d zu erkennen. Die kleinsten auflösbaren Aufspaltungen (z.B. bei $t=200 \text{ s}$ in Abb. 6.11c) entsprechen dabei einer äquatorialen Änderung von $\delta r_{\text{equ}} \approx -4 \text{ nm}$ oder, ausgedrückt in Einheiten der Wellenlänge, $\lambda/150$.

Es bleibt nun noch zu klären, warum ausschließlich Moden mit $|m_\ell| \approx \ell$ im Spektrum auftauchen. Dazu muss beachtet werden, dass die Kugeln bedingt durch das Experiment auf einem Substrat liegen. Wie bereits in Kapitel 6.5 beschrieben, wird das Koordinatensystem so definiert, dass die Kugeln auf ihrem Südpol liegen. Wie die berechneten elektrischen Feldverteilungen in Abb. 6.11a zeigen, werden die Moden mit $m_\ell = \ell = 35$ (Bild ganz links) nicht durch den Kontaktpunkt zwischen Kugel und Substrat beeinflusst, da das elektrische Feld an den

⁴⁹Die Moden $m_\ell = \ell$ und $m = \ell - 3$ wurden ausgewählt, da sie den am weitesten voneinander entfernten Frequenzen entsprachen, welche noch fehlerfrei in den Spektren identifiziert werden konnten.

Polen verschwindend gering ist. Dies ändert sich hingegen mit fallendem m . Wie am Beispiel der berechneten Moden mit $m_\ell = 34, 31, 19, 5$ zu sehen ist, breitet sich die Feldverteilung weiter und weiter in Richtung der Pole aus. Das führt zu einem steigenden Transfer am Kontaktpunkt in das Substrat und damit zu einer effektiven Abschwächung der Resonanz mit niedrigerem $|m_\ell|$.

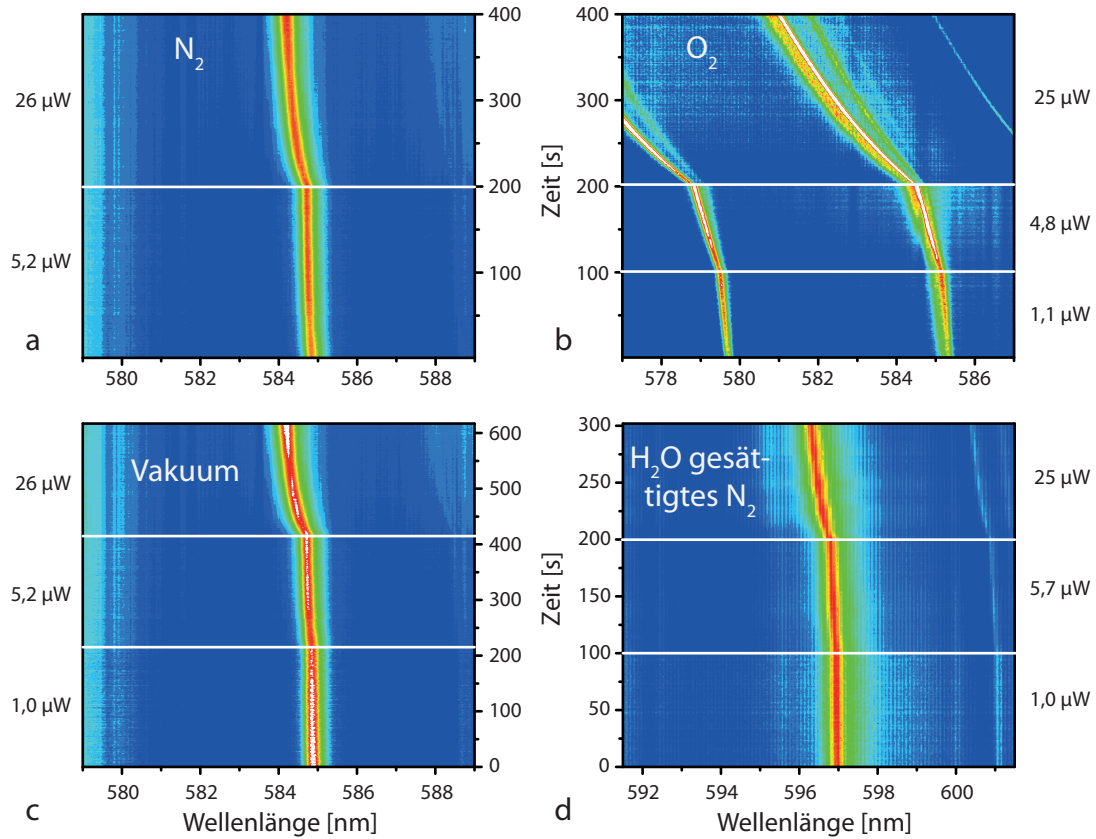


Abbildung 6.12: Normierte spektrale Zeitentwicklung der Moden unter Stickstoff (a), Sauerstoff (b), Vakuum (c) und Stickstoff, welcher mit Wasserdampf gesättigt wurde (d). Nur bei Anwesenheit von Sauerstoff ist ein deutliches Aufspalten der Moden in Multipletts zu erkennen, sodass die Aufhebung der Entartung der Photooxidation zugeschrieben wird.

Der Mechanismus, welcher zur Verformung der Polymerkugel führt, muss nun noch diskutiert werden. Dieser ist offensichtlich optisch induziert und ist sowohl von der eingestrahnten Leistung als auch von der Dauer abhängig. Um den Prozess genauer verstehen zu können, wurden die Kugeln während der Bestrahlung

unterschiedlichen Atmosphären ausgesetzt. Abb. 6.12a zeigt exemplarisch eine Messung unter Stickstoff-Atmosphäre für Laserleistungen, welche die in Abb. 6.11 genutzte um mehr als eine Größenordnung übersteigt. Im Rahmen der experimentellen Auflösung ist nur eine einzelne Mode zu sehen, welche bis zu einer Leistung von 1 mW nicht aufspaltet. Somit findet kein Bruch der sphärischen Symmetrie statt. Die kleine (irreversible) Verschiebung sowie die Verbreiterung wird Restgas-Verunreinigungen zugeschrieben (s. weiter unten). Ähnliche Messungen unter Vakuum und unter Stickstoff, welcher mit Wasserdampf gesättigt ist (s. Abb. 6.12c und d), zeigen auch keine Aufspaltung. Im Gegensatz dazu führt Sauerstoff in der Atmosphäre bei gleichzeitiger Anregung zu einer Aufspaltung, wie Abb. 6.12b zeigt. Somit wird die Moden-Aufspaltung der Laser-induzierten Oxidation der Kugeloberfläche zugeordnet. Diese Deutung wird zudem dadurch gestützt, dass die Aufspaltung irreversibel ist, was auf eine chemische Veränderung des Polymers hindeutet. Es schließt außerdem alternative Erklärungsmöglichkeiten wie den nicht-linearen Kerr-Effekt aus [Razdolskiy11].

Aus den Simulationen kann geschlossen werden, dass die Kugel in eine prolate Ellipse übergeht, mit reduziertem äquatorialen und vergrößertem polaren Radius. Diese anisotrope Formveränderung stimmt damit überein, dass nur Moden mit großem m_ℓ beobachtet werden. Diese Moden laufen entlang des Äquators (s. Abb. 6.11a), sodass der Photooxidations-Effekt hauptsächlich in dieser Ebene Einfluss hat. Es ist bekannt, dass Photooxidation den Brechungsindex vergleichbarer Polymere verändern kann [Sato03, Bianchi04, Gupta08]. Zudem belegen Messungen an dünnen Schichten desselben Polymers, aus denen die Kugeln gefertigt wurden, dass unter Umgebungsbedingungen eine Photooxidation den Brechungsindex absenkt [Braam15]. Dies vermindert die äquatoriale optische Weglänge und kann damit die beobachtete Elliptizität erklären. Eine zusätzliche geometrische Verformung der Kugel durch die leicht modifizierte chemische Struktur kann einen weiteren Beitrag zur Gesamtdeformation liefern.

Das Abpumpen des Sauerstoffs verhindert zwar eine Photooxidation, für Anwendungen unter Umgebungsbedingungen wird hingegen eine andere Lösung benötigt. Einen Schutz kann dabei eine metallische Beschichtung liefern. Abbildung 6.13 zeigt eine Messung der Leistungsabhängigkeit für die Intensität und die Wellenlänge einer einzelnen Mode, sowohl für freie als auch beschichtete Kugeln.

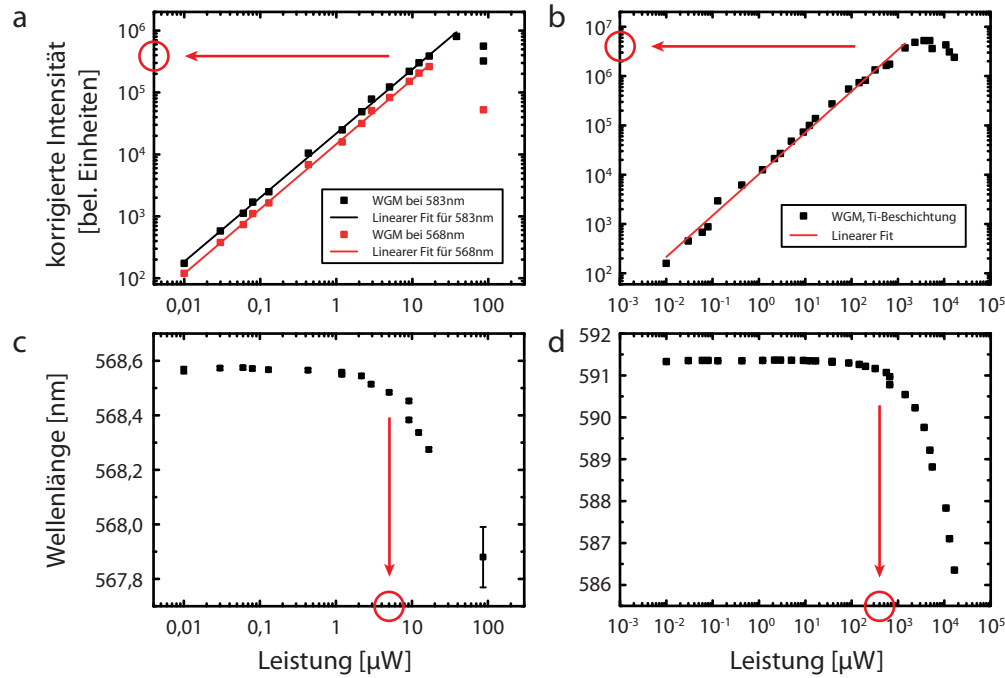


Abbildung 6.13: Leistungsabhängigkeit der Intensität und Wellenlänge einer unbeschichteten Kugel (a und c) und einer mit 20 nm Titan beschichteten Kugel (b und d). Die lineare Intensitätssteigerung gilt bis zu einer Leistungsgrenze, welche durch die Beschichtung um einen Faktor 100 vergrößert wird. Die Pfeile und Kreise deuten die jeweilige Leistungsgrenze mit der zugehörigen Intensität an.

In Abb. 6.13a finden sich zwei Moden, deren Intensität linear mit der Leistung steigt⁵⁰. Dies spricht für eine ungestörte Erhöhung der PL, erst ab ca. 10 μW bricht die Intensität ein. Abb. 6.13c stellt gleichzeitig die Wellenlängenabhängigkeit dar. Eine verstärkte Verschiebung wird erst ab knapp 10 μW erreicht, was andeutet, dass dort die Aufspaltung der Mode stattfindet. Beide Messungen stützen die obige Diskussion. Im Vergleich dazu sind rechts in Abbildung 6.13 die Messungen an einer mit 20 nm Titan beschichteten Kugel aufgetragen. Die gleiche lineare Abhängigkeit der Intensität gegenüber der Leistung ist erkennbar, allerdings widerstehen die Kugeln einer um zwei Größenordnung höheren Leistung. Sowohl die Intensität als auch die Wellenlänge brechen erst ab einer Leistung von etwa 1000 μW ein. Es ist wahrscheinlich, dass das Titan einen Teil der eingestrahnten Leistung reflektiert, bevor es zur Kugel gelangen kann, wodurch die

⁵⁰Steigung 1 bei doppellogarithmischer Auftragung.

effektive Widerstandsfähigkeit schwieriger zu deuten ist. Allerdings steigt die Intensität um einen Faktor 10 weiter linear im Vergleich zur unbeschichteten Kugel, sodass gedeutet werden kann, dass die Kugel zumindest einer 10-fach höheren Leistung im Inneren des Polymers widersteht, bevor eine destruktive Tendenz zu erkennen ist. Je nach Anwendungsgebiet können die Polymerkugeln so ohne Titan-Hülle als Sauerstoffdetektor oder als beschichtete Resonatoren mit höherer Widerstandsfähigkeit verwendet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurden die optischen Eigenschaften von drei verschiedenen Materialsystemen im Nano- und Mikrometerbereich untersucht. Gemeinsam ist allen Systemen, dass die spektrale Charakteristik der Lichtemission durch Einschlusseffekte gegeben ist, welche eine Abhängigkeit von der betrachteten Partikelgröße zeigen.

Die Emission von Cadmiumselenid-Nanopartikeln (CdSe-NPn) ist bestimmt durch das Prinzip des Quantum Confinements, bei dem die Elektronen-Wellenfunktion auf einem so geringen Raum eingeschlossen wird, dass die Emissionsenergie mit sinkender Größe steigt. Die optischen Eigenschaften von Silizium-Nanopartikeln (Si-NP) basieren auf der gleichen Grundlage, sind im Gegensatz zu den CdSe-NPn allerdings indirekte Halbleiter und benötigen deshalb ein weiteres Phonon zur Rekombination. Im dritten System ist der Einschluss optisch, d.h. hier wird das Licht der PL durch Totalreflexion innerhalb des Materials auf eine Kreisbahn gezwungen. Dies geschieht in dielektrischen Polymer-Mikro-Kugeln, welche einen sphärischen Resonator darstellen.

Mit einem μ -PL-Aufbau wird das Emissionsverhalten einzelner CdSe-NP betrachtet. Sie zeigen das für Halbleiter-NP typische Blinken, bei dem die Intensität trotz gleichbleibender Laserleistung spontan einbricht. Der Zeitpunkt und die Dauer des optischen Einbruchs erscheint dabei zufällig. Eine Statistik über die Dauer der An- und Aus-Zeiten liefert jeweils ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von ziemlich exakt $-1,5$. Dieser Verlauf ist über mehr als sechs Größenordnungen gültig und konnte damit im Vergleich mit der publizierten Literatur um eine Größenordnung in Richtung langer Zeiten erweitert werden. Die physikalische Ursache des Blinkens kann durch eine Kombination der Modelle von Efros-Rosen und Galland *et al.* erklärt werden, nach denen das Blinken dem Laden und Entladen des Kerns mit einem zusätzlichen Ladungsträger zugeschrieben wird, während nichtstrahlende Zerfallskanäle über äußere Fallenzustände die Statistik bestimmen. Die Position des Emissionsmaximums zeigt eine spektrale Diffusion mit korrelierter Halbwertsbreite, die zum Stark-Effekt passt. Gestützt von Monte-Carlo-Simulationen konnte belegt werden, dass hauptsächlich das elektrische Feld eines *einzelnen* Elektrons in der Umgebung des NPs die Fluktuationen verursacht. Zusätzlich zu den Schwankungen existiert eine kontinuierliche Verschiebung un-

ter dem Einfluss von Sauerstoff. Diese Photooxidation verringert den Kerndurchmesser des NPs, wodurch der Quanteneinschluss verstärkt und die Emissionswellenlänge ins Blaue geschoben wird. Der Stark-Effekt existiert auch bei extern angelegten Felder, wie an entsprechenden Kondensator-Schichtstrukturen gezeigt wurde. Damit konnte die Polarisierbarkeit einzelner CdSe-NP gemessen werden.

Als zweites System wurden verschiedene Sorten von Silizium-NPn untersucht. Es wurde hierbei erreicht einzelne NP spektral aufzulösen und zu vermessen, welche bei einer Temperatur von 80 K eine Halbwertsbreite von unter 10 meV besitzen. Mit diesem Wissen ist es möglich, Ensembles anhand ihrer Emission spektral in Sub-Ensembles von NPn gleicher Größe zu teilen. Da die Intensität eine Einzel-NPs zu gering zur Lebensdauerbestimmung ist, kann durch eine Überlagerung der Intensitäten solcher Sub-Ensembles diese Problematik umgangen werden, sodass NP anhand ihrer Größe auch zeitabhängig untersucht werden können. Kleinere NP zeigen übergreifend höhere Zerfallsraten, in Übereinstimmung mit dem Effekt des Quanteneinschlusses. Eine Variation der Hüllenmodifikation bewirkt eine Änderung sowohl der strahlenden als auch der nichtstrahlenden Rekombinationsraten, unabhängig von der NP-Größe. NP jeder Größe zeigen zudem eine sinkende Rekombinationsrate mit fallender Temperatur, aus deren Temperaturverlauf für jedes Sub-Ensemble separat die exzitonische Aufspaltung in helles und dunkles Exziton bestimmt wird. Diese steigt z.B. bei einer Fluor-Hülle von 12 meV (2,6 nm Kernradius) bis auf über 30 meV (1,3 nm Kernradius). Ein theoretisches Modell, welches sowohl die Zerfallskurven als auch die temperaturabhängige Intensität anpasst, ermöglicht Rückschlüsse auf die Dicke und Verteilung des Einschlusspotentials und damit auf die Hüllenmodifikation. Es zeigt sich, dass eine Fluor-verstärkte Hülle zuvor ungesättigte Bindungen wesentlich besser absättigt als eine reine SiO₂-Hülle, wodurch die Quantenausbeute von Si-NPn deutlich gesteigert werden kann.

Das dritte System waren Kugeln aus PL-aktiven Polymeren, welche aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätszahlen sphärische Mikroresonatoren bilden. Das im Inneren induzierte PL-Licht wird durch Totalreflexion an den Wänden auf Kreisbahnen gezwungen, wodurch sich Moden ausbilden, die Whispering Gallery Modes (WGMs) genannt werden. Anzahl und Position dieser Resonanzen sind abhängig vom Durchmesser der Kugeln sowie von der dielektrischen Funktion des Polymers. Die Linienbreite bestimmt sich hingegen durch die Verlustmechanismen,

hauptsächlich getrieben durch Absorption und Streuung an Oberflächenrauigkeiten. Eine Optimierung liefert Q-Faktoren von bis zu 10^4 , was der höchste Wert für undotierte selbstleuchtende Resonatoren dieser Größe ist. Ein sukzessives Abrastern der Kugeln erzeugt Emissionsspektren jedes Punktes, aus denen der Verlauf der Moden extrahiert werden kann, sowohl für einzelne Kugeln als auch für kleine Ensembles. Aufgrund der sphärischen Symmetrie ist jede Mode ℓ bezüglich ihrer azimuthalen Modenzahl $(2\ell + 1)$ -fach entartet. Die Entartung wird aufgehoben, wenn die Kugel verzerrt wird, sodass die Resonanzen aufspalten. Dies wird durch eine lokale Oxidation bewerkstelligt, welche die dielektrische Funktion verändert und damit den effektiven Lichtweg innerhalb der Kugel zu einem prolaten Ellipsoiden verformt. Eine Anpassung mit einer Simulationsrechnung liefert die Ausmaße der Deformation, welche diese auf bis zu 4 nm genau auflösen kann. Ein wirksamer Schutz gegen ungewollte Oxidation ist eine Beschichtung mit 20 nm Titan, welche die Widerstandsfähigkeit der Polymerkugeln derart erhöht, dass sie eine 100-fach höhere Leistung ertragen.

Die CdSe-NP besitzen selbst bei Raumtemperatur eine hohe Quanteneffizienz und zeigen über viele Zeitintervalle ihr Blinkverhalten nach einem Potenzgesetz. Aus meiner (vorhergehenden) Diplomarbeit ist bekannt, dass dieses Blinken zu einem spektralen Springen wird, welches dem Wechsel zwischen Exziton (X) und negativem Trion (X^-) zugeordnet wurde [Braam11]. Hier wäre es interessant, den abschließenden Beweis zu erbringen, indem die Lebensdauer der jeweiligen Emissionslinien gemessen werden. Dafür kann die Modifikation des Aufbaus genutzt werden, welcher für die Lebensdauerbestimmung der Si-NP genutzt wurde. Bei diesem wird ein Teil des Ensemble-Spektrums durch den Monochromator wellenlängenselektiert, sodass beide Linien separat gemessen werden können. Es wäre lediglich ein kurzpulsiger Laser notwendig, dessen Anregungsdauer kleiner als die 20 ns Lebensdauer der CdSe-NP ist. Der trionische Zerfall müsste aufgrund der vergrößerten Anzahl an Zerfallskanälen schneller sein.

Für die Si-NP können die gleichen Messungen durchgeführt werden wie es bereits bei den CdSe-NPn geschehen ist. Die benötigte Integrationszeit für ein Einzel-NP-Spektrum bei Silizium ist mit 10 Minuten allerdings um einen Faktor 600 größer als die für CdSe-NP, was Messreihen am selben NP bisher verhindert hat. Hier könnte eine raue Metalloberfläche zum gewünschten Erfolg führen, wie sie es bereits beim CdSe der Fall war. Die plasmonische Kopplung des Metalls mit

den NPn verkürzt die Lebensdauer und damit die benötigte Integrationszeit, so dass statt eines Einzelspektrums nun eine ganze Messreihe aufgenommen werden könnte, bevor das NP zerfällt. So könnten auch hier das Blinken sowie die spektrale Diffusion genauer untersucht werden.

Si-NP hätten durch eine gelungene plasmonische Kopplung auch einen breiten Anwendungsbereich in der Industrie. Eine Erhöhung der strahlenden Rekombinationsrate auf die Größenordnung der CdSe-NP könnte die toxischen CdSe-NP, welche bereits in modernen Fernsehern als emittierende Schichten eingesetzt werden, durch biologisch wesentlich verträglichere Si-NP ersetzen. Die Kostenersparnis durch preiswertes Silizium dürfte zudem ein starkes wirtschaftliches Argument liefern.

Bei den Polymerkugeln sind die Optionen noch vielfältiger, da der Forschungszweig der selbststrahlenden Mikro-Resonatoren erst am Anfang steht. Der Q-Faktor einzelner Kugeln ist direkt abhängig von der Oberflächenrauigkeit, so dass bekannte Temper-Methoden aus der Herstellung von toroidalen Resonator-Strukturen angewandt werden könnten, welche die Oberfläche durch Heizschritte glätten. Da die bisherigen Polymerkugeln bereits das Auflösungsvermögen des Aufbaus ausreizen, kann zur Verbesserung ein zusätzlicher Transmissions-Aufbau angebaut werden. Das Licht eines durchstimmbaren Lasers wird dabei in eine Faser gekoppelt, welche nah an die zu untersuchende Kugel geführt wird. Das evaneszente Feld der Faser koppelt nun an die Moden der Kugel, wenn der Laser eine Resonanzfrequenz getroffen hat. So können nicht nur die Moden wesentlich präziser ausgemessen werden, es kann bei gleichzeitiger Photooxidation der Kugel sogar die frühzeitige Entartungsaufhebung und Aufspaltung der sphärischen Moden detektiert werden. Damit wäre eine Messung der Verformung weit unter die bisher möglichen 4 nm erreichbar. Durch die Kombination verschiedener Kugeln ist eine weitere Palette an Untersuchungen denkbar. Darunter fällt z.B. die Kopplung von Moden benachbarter Kugeln, der schnelle Energietransfer von Kugeln aus Donator- zu Kugeln aus Akzeptor-Polymeren, sowie die Erzeugung und Ausrichtung ganzer Reihen und Flächen zu phononischen Kristallen. Die Möglichkeiten sind mannigfaltig und bieten ein enormes Potential für neue Erkenntnisse.

8 Anhang

8.1 Basisvektoren

$$\vec{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \vec{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \end{pmatrix}, \vec{e}_\phi = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

8.2 Kugelflächenfunktionen

Die Kugelflächenfunktionen werden beschrieben durch

$$Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{\ell, m_\ell} P_{\ell, m_\ell}(\cos \theta) e^{im_\ell \phi} \quad (8.2)$$

Dabei sind P_{ℓ, m_ℓ} die zugeordneten Legendrepolynome

$$P_{\ell, m_\ell}(z) = \frac{(-1)^{m_\ell}}{2^\ell \ell!} (1 - z^2)^{m_\ell/2} \frac{d^{\ell+m_\ell}}{dz^{\ell+m_\ell}} (z^2 - 1)^\ell \quad (8.3)$$

und N_{ℓ, m_ℓ} Normierungsfaktoren

$$N_{\ell, m_\ell} = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(l - m_\ell)!}{(l + m_\ell)!}} \quad (8.4)$$

Als Beispiel ergibt sich so die in Kapitel 6.6 verwendete Kugelflächenfunktion

$$Y_{2,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (8.5)$$

8.3 Sphärische Vektor-Funktionen

Richtung	$\vec{M}_{\ell, m_\ell}^\pm$
\vec{e}_r	0
\vec{e}_θ	$\frac{m_\ell}{\sin \theta} P_{\ell, m_\ell}(\cos \theta) \frac{(kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}(kr)}{kr} \exp(\pm i m_\ell \phi)$
\vec{e}_ϕ	$\pm i \frac{d}{d\theta} P_{\ell, m_\ell}(\cos \theta) \frac{(kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}(kr)}{kr} \exp(\pm i m_\ell \phi)$
Richtung	$\vec{N}_{\ell, m_\ell}^\pm$
\vec{e}_r	$\ell(\ell+1) P_{\ell, m_\ell}(\cos \theta) \frac{(kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}}{(kr)^2} \exp(\pm i m_\ell \phi)$
\vec{e}_θ	$\frac{d}{d\theta} [P_{\ell, m_\ell}(\cos \theta)] \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [(kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}(kr)] \exp(\pm i m_\ell \phi)$
\vec{e}_ϕ	$\pm i \frac{m_\ell}{\sin \theta} P_{\ell, m_\ell}(\cos \theta) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [(kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}(kr)] \exp(\pm i m_\ell \phi)$

Tabelle 1: Vektor-sphärische Funktionen [Oraevsky02].

Hier sind die Vektoren $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi$ die Einheitsvektoren auf der Oberfläche der Kugel (s. Kapitel 8.1). $J_\nu(kr)$ ist die Besselfunktion

$$J_\nu(kr) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! \Gamma(p + \nu + 1)} \left(\frac{kr}{2} \right)^{2p+\nu} \quad (8.6)$$

mit der Gamma-Funktion

$$\Gamma(p) = \int_0^\infty x^{p-1} e^{-x} dx \quad . \quad (8.7)$$

8.4 Polymertabelle

Nummer	Polymername	Zahlenmittel der Molmasse M_n [g/mol]	Poly- dispersität M_w/M_n
1	poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> - (3,3',4,4'-tetramethylbithiophene-2,5'-diyl)]	31800	2,46
2	poly[(Noctadecylcarbazol-2,7-diyl)- <i>alt</i> - (3,3',4,4'-tetramethylbithiophene-2,5'-diyl)]	26000	2,76
3	poly[(N-(2-ethylhexyl)phenothiazine-3,7-diyl)- <i>alt</i> - (3,3',4,4'-tetramethylbithiophene-2,5'-diyl)]	21000	2,82
4	poly[N-(4-octylphenyl)iminoazobenzene-4,4'-diyl]	18900	2,31
5	poly[(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)- (5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-1,3-diyl)]	16200	2,10

Tabelle 2: Polymere **1-5**, welche als Sphären WGMs zeigen.

8.5 Vereinfachungen

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \times (\vec{A} \times \vec{B}) &= \vec{A}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} - (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \\
 \vec{\nabla} (\vec{A} \cdot \vec{B}) &= \vec{A} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} + (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}
 \end{aligned} \tag{8.8}$$

Eigene Veröffentlichungen

Erstautorveröffentlichungen

- D. Braam, A. Mölleken, G. M. Prinz, C. Notthoff, M. Geller, and A. Lorke, *Role of the ligand layer for photoluminescence spectral diffusion of Cd-Se/ZnS nanoparticles*, Physical Review B **88**, 125302 (2013).
- K. Tabata*, D. Braam*, S. Kushida, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Beckel, A. Lorke & Y. Yamamoto, *Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators*, Scientific Reports **4**, 5902 (2014).
- D. Braam, S. Kushida, R. Niemöller, G. M. Prinz, H. Saito, T. Kanbara, J. Kuwabara, Y. Yamamoto & A. Lorke, *Optically induced mode splitting in self-assembled, high quality-factor conjugated polymer microcavities*, Scientific Reports **5**, 19635 (2015).

Coautorveröffentlichungen

- C. Gutsche, A. Lysov, D. Braam, I. Regolin, G. Keller, Z.-A. Li, M. Geller, M. Spasova, W. Prost, und F.-J. Tegude, *n-GaAs/InGaP/p-GaAs Core-Multishell Nanowire Diodes for Efficient Light-to-Current Conversion*, Advanced Functional Materials **22**, 929 (2012).
- C. Notthoff, A. Sandmann, J. Theis, D. Braam, P. Zang, S.V. Roth, und M. Winterer, *Spatially resolved X-ray diffraction on laser sintered ZnO and TiO₂ nano powder films*, DESY Photon Science Annual Report (2013).
- J. Richter, J. Strassner, T. H. Loeber, H. Fouckhardt, T. Nowozin, L. Bonato, D. Bimberg, D. Braam und A. Lorke, *GaSb quantum dots on GaAs with high localization energy of 710 meV and an emission wavelength of 1.3 μ m*, Journal of Crystal Growth **404**, 48 (2014).
- B. Sommer, J. Sonntag, A. Ganczarczyk, D. Braam, G. Prinz, A. Lorke und M. Geller, *Electron-beam induced nano-etching of suspended graphene*, Scientific Reports **5**, 7781 (2015).

- S. Kushida, D. Braam, C. Pan, T. Dao, K. Tabata, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, S. Ishii, T. Nagao, A. Lorke and Y. Yamamoto, *Whispering Gallery Resonance from Self-Assembled Microspheres of Highly Fluorescent Isolated Conjugated Polymers*, *Macromolecules* **48**, 3928 (2015).
- S. Kushida, D. Braam, A. Lorke, Y. Yamamoto, *Whispering Gallery Mode Photoemission from Self-Assembled Poly-para-phenylenevinylene Microspheres*, *AIP Conference Proceedings* **1702**, 090046 (2015).

Patente

- Kugeln aus konjugierten Polymeren als optische Mikroresonatoren (WGM-Poly), JP2014009724, Spherical Polymer Particles and Optical Devices, Yohei Yamamoto, Kenichi Tabata, Daniel Braam, Axel Lorke, Anmeldung 22.01.2014

Awards

- The 2nd International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures 2014 (FON '14) Excellent Poster Award 26-28.11.2014

Forschungsaufenthalte

- 09/2014 - 11/2014 bei Prof. Yohei Yamamoto an der University of Tsukuba, Faculty of Applied Sciences, Ibaraki, Japan.

Literatur

- [Adachi13] T. Adachi, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Saeki, S. Seki und Y. Yamamoto, *Spherical Assemblies from pi-Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals*, Journal of the American Chemical Society **135**, 870 (2013).
- [Anwar13] N. Anwar, T. Willms, B. Grimme und A. J. C. Kuehne, *Light-Switchable and Monodisperse Conjugated Polymer Particles*, Acs Macro Letters **2**, 766 (2013).
- [Arnold03] S. Arnold, M. Khoshsim, I. Teraoka, S. Holler und F. Vollmer, *Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption*, Optics Letters **28**, 272 (2003).
- [Barcikowski13] S. Barcikowski und G. Compagnini, *Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids*, Physical Chemistry Chemical Physics **15**, 3022 (2013).
- [Bayer02] M. Bayer und A. Forchel, *Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in In(0.60)Ga(0.40)As/GaAs self-assembled quantum dots*, Physical Review B **65**, 041308(R) (2002).
- [Bell03] A. T. Bell, *The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis*, Science **299**, 1688 (2003).
- [Bianchi04] R. F. Bianchi, D. T. Balogh, M. Tinani, R. M. Faria und E. A. Irene, *Ellipsometry study of the photo-oxidation of poly[(2-methoxy-5-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]*, Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics **42**, 1033 (2004).
- [Bley96] R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, J. E. Davis und H. W. H. Lee, *Characterization of silicon nanoparticles prepared from porous silicon*, Chemistry of Materials **8**, 1881 (1996).

- [Bohren07] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering by a Sphere*, in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 57–129, Wiley-VCH Verlag GmbH (2007).
- [Braam11] D. Braam, *Photolumineszenz-Spektroskopie an einzelnen Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [Braam13] D. Braam, A. Mölleken, G. M. Prinz, C. Notthoff, M. Geller und A. Lorke, *Role of the ligand layer for photoluminescence spectral diffusion of CdSe/ZnS nanoparticles*, Physical Review B **88**, 125302 (2013).
- [Braam15] D. Braam, S. Kushida, R. Niemöller, G. M. Prinz, H. Saito, T. Kanbara, J. Kuwabara, Y. Yamamoto und A. Lorke, *Optically induced mode splitting in self-assembled, high quality-factor conjugated polymer microcavities*, Scientific Reports **5**, 19635 (2015).
- [Braginsky89] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky und V. S. Ilchenko, *Quality-factor and Nonlinear Properties of Optical Whispering-gallery Modes*, Physics Letters A **137**, 393 (1989).
- [Brongersma00] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min und H. A. Atwater, *Size-dependent electron-hole exchange interaction in Si nanocrystals*, Applied Physics Letters **76**, 351 (2000).
- [Burda01] C. Burda, S. Link, M. Mohamed und M. El-Sayed, *The relaxation pathways of CdSe nanoparticles monitored with femtosecond time-resolution from the visible to the IR: Assignment of the transient features by carrier quenching*, Journal of Physical Chemistry B **105**, 12286 (2001).
- [Chen91] G. Chen, R. K. Chang, S. C. Hill und P. W. Barber, *Frequency Splitting of Degenerate Spherical Cavity Modes -*

- Stimulated Raman-scattering Spectrum of Deformed Droplets*, Optics Letters **16**, 1269 (1991).
- [Chen08] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov und J. A. Hollingsworth, *Giant multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking*, Journal of the American Chemical Society **130**, 5026 (2008).
- [Cichos07] F. Cichos, C. von Borczyskowski und M. Orrit, *Power-law intermittency of single emitters*, Current Opinion In Colloid & Interface Science **12**, 272 (2007).
- [Collot93] L. Collot, V. Lefevreseguin, M. Brune, J. M. Raimond und S. Haroche, *Very High-q Whispering-gallery Mode Resonances Observed On Fused-silica Microspheres*, Europhysics Letters **23**, 327 (1993).
- [Czycholl08] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3. Aufl. (2008).
- [Dabbousi97] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen und M. G. Bawendi, *(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*, Journal of Physical Chemistry B **101**, 9463 (1997).
- [Dal Negro03] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo und F. Iacona, *Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals*, Applied Physics Letters **82**, 4636 (2003).
- [Davies98] J. H. Davies, *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction*, Cambridge University Press (1998).
- [Delerue93] C. Delerue, G. Allan und M. Lannoo, *Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon*, Physical Review B **48**, 11024 (1993).

- [Duke88a] B. J. Duke und B. Oleary, *The Band-structure of Polymers - Its Calculation and Interpretation .1. Foundation*, Journal of Chemical Education **65**, 319 (1988).
- [Duke88b] B. J. Duke und B. Oleary, *The Band-structure of Polymers - Its Calculation and Interpretation .2. Calculation*, Journal of Chemical Education **65**, 379 (1988).
- [Duke88c] B. J. Duke und B. Oleary, *The Band-structure of Polymers - Its Calculation and Interpretation .3. Interpretation*, Journal of Chemical Education **65**, 513 (1988).
- [Efros08] A. L. Efros, *Nanocrystals - Almost always bright*, Nature Materials **7**, 612 (2008).
- [Empedocles97] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi, *Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*, Science **278**, 2114 (1997).
- [Empedocles99] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi, *Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots*, Journal of Physical Chemistry B **103**, 1826 (1999).
- [Engin13] E. Engin, D. Bonneau, C. M. Natarajan, A. S. Clark, M. G. Tanner, R. H. Hadfield, S. N. Dorenbos, V. Zwiller, K. Ohira, N. Suzuki, H. Yoshida, N. Iizuka, M. Ezaki, J. L. O'Brien und M. G. Thompson, *Photon pair generation in a silicon micro-ring resonator with reverse bias enhancement*, Optics Express **21**, 27826 (2013).
- [Fang12] M. Fang, C.-W. Peng, D.-W. Pang und Y. Li, *Quantum dots for cancer research: current status, remaining issues, and future perspectives.*, Cancer biology & medicine **9**, 151 (2012).
- [Feng03] D. H. Feng, Z. Z. Xu, T. Q. Jia, X. X. Li und S. Q. Gong, *Quantum size effects on exciton states in indirect-gap quantum dots*, Physical Review B **68**, 035334 (2003).

- [Fernee10] M. J. Fernee, B. Littleton, T. Plakhotnik, H. Rubinsztein-Dunlop, D. E. Gomez und P. Mulvaney, *Charge hopping revealed by jitter correlations in the photoluminescence spectra of single CdSe nanocrystals*, Physical Review B **81**, 155307 (2010).
- [Flamm81] D. L. Flamm, V. M. Donnelly und J. A. Mucha, *The Reaction of Fluorine-atoms With Silicon*, Journal of Applied Physics **52**, 3633 (1981).
- [Franceschetti08] A. Franceschetti und Y. Zhang, *Multiexciton absorption and multiple exciton generation in CdSe quantum dots*, Physical Review Letters **100**, 136805 (2008).
- [Frantsuzov08] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko und R. A. Marcus, *Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires*, Nature Physics **4**, 519 (2008).
- [Friend99] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund und W. R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Nature **397**, 121 (1999).
- [Fujinami12] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi und T. Kanbara, *Synthesis of Thiophene- and Bithiophene-Based Alternating Copolymers via Pd-Catalyzed Direct C-H Arylation*, Acs Macro Letters **1**, 67 (2012).
- [Furukawa10] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim und O. M. Yaghi, *Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks*, Science **329**, 424 (2010).
- [Galland11] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbruck, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov und H. Htoon, *Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots*, Nature **479**, 203 (2011).

- [Gaponenko10] M. S. Gaponenko, A. A. Lutich, N. A. Tolstik, A. A. Onushchenko, A. M. Malyarevich, E. P. Petrov und K. V. Yumashev, *Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping*, Physical Review B **82**, 125320 (2010).
- [Gomez06a] D. E. Gomez, M. Califano und P. Mulvaney, *Optical properties of single semiconductor nanocrystals*, Physical Chemistry Chemical Physics **8**, 4989 (2006).
- [Gomez06b] D. E. Gomez, J. van Embden und P. Mulvaney, *Spectral diffusion of single semiconductor nanocrystals: The influence of the dielectric environment*, Applied Physics Letters **88**, 154106 (2006).
- [Gupta08] G. Gupta, W. H. Steier, Y. Liao, J. D. Luo, L. R. Dalton und A. K. Y. Jen, *Modeling photobleaching of optical chromophores: Light-intensity effects in precise trimming of integrated polymer devices*, Journal of Physical Chemistry C **112**, 8051 (2008).
- [Gupta11] A. Gupta, *Study of Surface Modified Silicon Nanoparticles for Printable Optoelectronics*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [Ibach09] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (2009).
- [Ito08] Y. Ito, K. Matsuda und Y. Kanemitsu, *Reversible and Irreversible Spectral Shifts during Photoluminescence Blinking in a Single CdSe/ZnS Core/Shell Nanocrystal*, Journal of the Physical Society of Japan **77**, 103713 (2008).
- [Jackson99] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, 3. Aufl. (1999).
- [Jeschke02] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, M. Lenzner, J. Bonse, J. Kruger und W. Kautek, *Laser ablation thresholds of silicon for different pulse durations: theory and experiment*, Applied Surface Science **197**, PII S0169 (2002).

- [Jiang00] J. Jiang, T. D. Krauss und L. E. Brus, *Electrostatic force microscopy characterization of trioctylphosphine oxide self-assembled monolayers on graphite*, Journal of Physical Chemistry B **104**, 11936 (2000).
- [Kayanuma86] Y. Kayanuma, *Wannier Exciton in Microcrystals*, Solid State Communications **59**, 405 (1986).
- [Kittel06] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 14. Aufl. (2006).
- [Klein15] R. Klein, *Nanopartikel als Füllstoffe - Lacke werden umweltfreundlicher und bleiben kratzfest*, Fraunhofer LBF Presseinformation (2015).
- [Klimov98] V. I. Klimov und D. W. McBranch, *Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters **80**, 4028 (1998).
- [Klimov10] V. I. Klimov (Hg.), *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition*, CRC Press (2010).
- [Kobayashi83] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz und J. D. Dow, *Semiempirical Tight-binding Band Structures of Wurtzite Semiconductors - AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO*, Physical Review B **28**, 935 (1983).
- [Kuehne12] A. J. C. Kuehne, M. C. Gather und J. Sprakel, *Monodisperse conjugated polymer particles by Suzuki-Miyaura dispersion polymerization*, Nature Communications **3**, 1088 (2012).
- [Kukino10] M. Kukino, J. Kuwabara, K. Matsuishi, T. Fukuda und T. Kanbara, *Synthesis and Metal-like Luster of Novel Polyaniline Analogs Containing Azobenzene Unit*, Chemistry Letters **39**, 1248 (2010).
- [Kuno01] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher und D. J. Nesbitt, *On/off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots*, Journal of Chemical Physics **115**, 1028 (2001).

- [Kuno03] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Gallagher und D. J. Nesbitt, *Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots*, Physical Review B **67**, 125304 (2003).
- [Kuwabara13] J. Kuwabara, Y. Nohara, S. J. Choi, Y. Fujinami, W. Lu, K. Yoshimura, J. Oguma, K. Suenobu und T. Kanbara, *Direct arylation polycondensation for the synthesis of bithiophene-based alternating copolymers*, Polymer Chemistry **4**, 947 (2013).
- [Kuwata-Gonokami98] M. Kuwata-Gonokami und K. Takeda, *Polymer whispering gallery mode lasers*, Optical Materials **9**, 12 (1998).
- [Lai90] H. M. Lai, P. T. Leung, K. Young, P. W. Barber und S. C. Hill, *Time-independent Perturbation For Leaking Electromagnetic Modes In Open Systems With Application To Resonances In Microdroplets*, Physical Review A **41**, 5187 (1990).
- [LB-87] *Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, Bd. III/17b, Landolt-Börnstein (1987).
- [Ledoux00] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn und V. Paillard, *Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size*, Physical Review B **62**, 15942 (2000).
- [Lee09] S. F. Lee und M. A. Osborne, *Brightening, Blinking, Bluing and Bleaching in the Life of a Quantum Dot: Friend or Foe?*, Chemphyschem **10**, 2174 (2009).
- [Liang10] W. Liang, V. S. Ilchenko, A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, D. Seidel und L. Maleki, *Whispering-gallery-mode-resonator-based ultranarrow linewidth external-cavity semiconductor laser*, Optics Letters **35**, 2822 (2010).
- [Lipari77] N. O. Lipari und M. Altarelli, *Theory of Indirect Excitons In Semiconductors*, Physical Review B **15**, 4883 (1977).

- [Liptak09] R. W. Liptak, B. Devetter, J. H. Thomas, U. Kortshagen und S. A. Campbell, *SF6 plasma etching of silicon nanocrystals*, Nanotechnology **20**, 035603 (2009).
- [Liptak12] R. W. Liptak, J. Yang, N. J. Kramer, U. Kortshagen und S. A. Campbell, *Environmental photostability of SF6-etched silicon nanocrystals*, Nanotechnology **23**, 395205 (2012).
- [Liu94] H. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson und R. F. W. Pease, *Self-limiting Oxidation for Fabricating Sub-5 nm Silicon Nanowires*, Applied Physics Letters **64**, 1383 (1994).
- [Lüttjohann07] S. Lüttjohann, *Photonische und phononische Eigenschaften von Nanopartikeln aus der Gasphase*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2007).
- [Mahler08] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J. P. Hermier und B. Dubertret, *Towards non-blinking colloidal quantum dots*, Nature Materials **7**, 659 (2008).
- [Mangolini05] L. Mangolini, E. Thimsen und U. Kortshagen, *High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals*, Nano Letters **5**, 655 (2005).
- [Margolin06] G. Margolin, V. Protasenko, M. Kuno und E. Barkai, *Power-law Blinking Quantum Dots: Stochastic and Physical Models*, Fractals, Diffusion, and Relaxation In Disordered Complex Systems, Part A **133**, 327 (2006).
- [Matsko06] A. B. Matsko und V. S. Ilchenko, *Optical resonators with whispering-gallery modes - Part I: Basics*, Ieee Journal of Selected Topics In Quantum Electronics **12**, 3 (2006).
- [Mie08] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. **330**, 377 (1908).
- [Mölleken12] A. Mölleken, *Ortsaufgelöste optische Spektroskopie an Nanostrukturen*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2012).

- [Mortimer10] C. Mortimer und U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Thieme (2010).
- [Müller04] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller, *Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters **93**, 167402 (2004).
- [Müller05] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller, *Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSe/CdS nanodot/nanorod heterostructures*, Physical Review B **72**, 205339 (2005).
- [Murray93] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde ($e = S, Se, Te$) Semiconductor Nanocrystallites*, Journal of the American Chemical Society **115**, 8706 (1993).
- [Murray00] C. B. Murray, C. R. Kagan und M. G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and close-packed Nanocrystal Assemblies*, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 545 (2000).
- [Niemöller13] R. Niemöller, *Photolumineszenzspektroskopie an Nanopartikeln*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2013).
- [Niemöller15] R. Niemöller, *Zeitaufgelöste optische Spektroskopie an Halbleiter-Nanopartikeln*, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen (2015).
- [Nolting15] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2 Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*, 8. Aufl. (2015).
- [Norris95] D. J. Norris, *Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (Cd-Se) Quantum Dots*, Dissertation (1995).

- [Offer11] M. Offer, *Optische und optoelektronische Charakterisierung von halbleitenden Nanostrukturen*, Dissertation (2011).
- [Oraevsky02] A. N. Oraevsky, *Whispering-gallery waves*, Quantum Electronics **32**, 377 (2002).
- [Ozasa07] K. Ozasa, S. Nemoto, M. Maeda und M. Hara, *Excitation-wavelength-dependent photoluminescence evolution of CdSe/ZnS nanoparticles*, Journal of Applied Physics **101**, 103503 (2007).
- [Pecher10] J. Pecher und S. Mecking, *Nanoparticles of Conjugated Polymers*, Chemical Reviews **110**, 6260 (2010).
- [Peng97] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos, *Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility*, Journal of the American Chemical Society **119**, 7019 (1997).
- [Rayleigh10] Rayleigh, *The problem of the whispering gallery.*, Philosophical Magazine **20**, 1001 (1910).
- [Razdolskiy11] I. Razdolskiy, S. Berneschi, G. N. Conti, S. Pelli, T. V. Murzina, G. C. Righini und S. Soria, *Hybrid microspheres for nonlinear Kerr switching devices*, Optics Express **19**, 9523 (2011).
- [Reboredo00] F. A. Reboredo, A. Franceschetti und A. Zunger, *Dark excitons due to direct Coulomb interactions in silicon quantum dots*, Physical Review B **61**, 13073 (2000).
- [Rinnert09] H. Rinnert, O. Jambois und M. Vergnat, *Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures*, Journal of Applied Physics **106**, 023501 (2009).
- [Rosen10] S. Rosen, O. Schwartz und D. Oron, *Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semi-*

- conductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination*, Physical Review Letters **104**, 157404 (2010).
- [Saito15] H. Saito, J. Kuwabara und T. Kanbara, *Facile synthesis of fluorene-based π -conjugated polymers via sequential bromination/direct arylation polycondensation*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. DOI: 10.1002/pola.27689 (2015).
- [Sato03] T. Sato, N. Nagayama und M. Yokoyama, *Refractive index modification of polysilane films by UV-light irradiation*, Journal of Photopolymer Science and Technology **16**, 679 (2003).
- [Savchenkov04] A. A. Savchenkov, V. S. Ilchenko, A. B. Matsko und L. Maleki, *Kilohertz optical resonances in dielectric crystal cavities*, Physical Review A **70**, 051804 (2004).
- [Schmidt86] H. Schmidt und H. Weller, *Quantum size effects in semiconductor crystallites: Calculation of the energy spectrum for the confined exciton*, Chemical Physics Letters **129**, 615 (1986).
- [Shimizu01] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo und M. G. Bawendi, *Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots*, Physical Review B **63**, 205316 (2001).
- [Suemoto94] T. Suemoto, K. Tanaka und A. Nakajima, *Interpretation of the Temperature-dependence of the Luminescence Intensity, Lifetime, and Decay Profiles In Porous Si*, Physical Review B **49**, 11005 (1994).
- [Sychugov05] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta und J. Linnros, *Narrow luminescence linewidth of a silicon quantum dot*, Physical Review Letters **94**, 087405 (2005).
- [Tabata14] K. Tabata, D. Braam, S. Kushida, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Beckel, A. Lorke und Y. Yamamoto,

- Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators*, Sci. Rep. **4**, 5902 (2014).
- [Tang05] J. Tang und R. A. Marcus, *Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles*, Physical Review Letters **95**, 107401 (2005).
- [Tong14] L. Tong, S. Kushida, J. Kuwabara, T. Kanbara, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Furumi und Y. Yamamoto, *Tetramethylbithiophene in pi-conjugated alternating copolymers as an effective structural component for the formation of spherical assemblies*, Polymer Chemistry **5**, 3583 (2014).
- [Trevitt06] A. J. Trevitt, P. J. Wearne, E. J. Bieske und M. D. Schuder, *Observation of nondegenerate cavity modes for a distorted polystyrene microsphere*, Optics Letters **31**, 2211 (2006).
- [vanSark02] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, A. A. Bol, H. C. Gerritsen und A. Meijerink, *Blueing, bleaching, and blinking of single CdSe/ZnS quantum dots*, Chemphyschem **3**, 871 (2002).
- [Vella11] E. Vella, F. Messina, M. Cannas und R. Boscaino, *Unraveling exciton dynamics in amorphous silicon dioxide: Interpretation of the optical features from 8 to 11 eV*, Physical Review B **83**, 174201 (2011).
- [Verberk02] R. Verberk, A. M. van Oijen und M. Orrit, *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*, Physical Review B **66**, 233202 (2002).
- [Wang11] Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. M. Hudson, S. Wang, Z. W. Liu und Z. H. Lu, *Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic*, Nature Photonics **5**, 753 (2011).
- [Weir12] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski und N. von Goetz, *Titanium Dioxide Nanoparticles in Food*

and Personal Care Products, Environmental Science & Technology **46**, 2242 (2012).

- [Weritz01] F. Weritz, *Absorptionsspektroskopie an einzeln levitieren Mikropartikeln*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2001).
- [Yamada15] H. Yamada, M. Kukino, Z. A. Wang, R. Miyabara, N. Fujimoto, J. Kuwabara, K. Matsuishi und T. Kanbara, *Preparation and Characterization of Green Reflective Films of Polyaniline Analogs Containing Azobenzene Units*, Journal of Applied Polymer Science **132**, 41275 (2015).
- [Yamauchi09] M. Yamauchi, H. Kobayashi und H. Kitagawa, *Hydrogen Storage Mediated by Pd and Pt Nanoparticles*, Chemphyschem **10**, 2566 (2009).
- [Yamazaki13] K. Yamazaki, J. Kuwabara und T. Kanbara, *Detailed Optimization of Polycondensation Reaction via Direct C-H Arylation of Ethylenedioxythiophene*, Macromolecular Rapid Communications **34**, 69 (2013).
- [Yorulmaz09] S. C. Yorulmaz, M. Mestre, M. Muradoglu, B. E. Alaca und A. Kiraz, *Controlled observation of nondegenerate cavity modes in a microdroplet on a superhydrophobic surface*, Optics Communications **282**, 3024 (2009).
- [Young11] R. Young und P. Lovell, *Introduction to Polymers, Third Edition*, Taylor & Francis, 10. Aufl. (2011).
- [Zatryb11] G. Zatryb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Cardin und F. Gourbilleau, *On the nature of the stretched exponential photoluminescence decay for silicon nanocrystals*, Nanoscale Research Letters **6**, 106 (2011).
- [Zhao10] J. Zhao, G. Nair, B. R. Fisher und M. G. Bawendi, *Challenge to the Charging Model of Semiconductor-Nanocrystal Fluorescence Intermittency from Off-State*

Quantum Yields and Multiexciton Blinking, Physical Review Letters **104**, 157403 (2010).

[Zhu10]

J. G. Zhu, S. K. Ozdemir, Y. F. Xiao, L. Li, L. N. He, D. R. Chen und L. Yang, *On-chip single nanoparticle detection and sizing by mode splitting in an ultrahigh-Q microresonator*, Nature Photonics **4**, 46 (2010).

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Axel Lorke, der mir die Durchführung dieser interessanten und vielschichtigen Dissertation in seiner Arbeitsgruppe erst ermöglicht hat. Seine ständige Bereitschaft, mir als Betreuer mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, haben die letzten Jahre enorm erleichtert.

Als weiteres möchte ich mich bei Martin „Paul“ Geller und Günther Prinz bedanken, welche für Fragen immer ein offenes Ohr hatten. Gerade durch ihre Hilfe bei der Diskussion der Messergebnisse waren sie eine wertvolle Unterstützung und waren für mich wie zusätzliche Betreuer.

Besonders hervorheben möchte ich die Unterstützung von Robert Niemöller und Andreas Mölleken, die im Rahmen einer Bachelor- und Masterarbeit bzw. Diplomarbeit von mir betreut wurden und viele Messungen mit mir und für mich durchgeführt haben. Die Zusammenarbeit war mehr als fruchtbar und ist weit über ein Betreuungsverhältnis hinausgegangen.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Yohei Yamamoto, in dessen Arbeitsgruppe ich zwei Monate im Rahmen eines Japan-Austausches mitarbeiten durfte. Sein enormer Arbeitseifer war wegweisend für die ertragreiche Kollaboration zwischen unseren Arbeitsgruppen. Vor allem Soh Kushida danke ich für die sowohl professionelle als auch persönliche Einweisung und Unterstützung vor Ort. Beiden möchte ich in Verbindung mit Dr. Junpei Kuwabara und Prof. Dr. Takaki Kanbara für die Synthese und Produktion der Polymerkugeln danken.

Bei Prof. Dr. Uwe Kortshagen und Prof. Dr. Hartmut Wiggers sowie deren Arbeitsgruppen möchte ich mich für die Herstellung und die Überlassung der jeweiligen Silizium-Nanopartikel bedanken, welche die Grundlage für einen Großteil der vorgestellten Untersuchungen gebildet haben.

Dr. Christian Notthoff danke ich vielmals für das Anfertigen der REM-Bilder und die wertvollen Tipps zu freestyle physics, sowohl unter als auch über den Wolken.

Bei allen Mitglieder der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die gute Atmosphäre, die vielen spaßigen Kicker-Partien, Filme- und Kletter-Abende sowie die

hilfreichen Anregungen, durch die die letzten Jahre wie im Flug vergangen sind; insbesondere bei Hans Volker Stegemann, Jens Bergmann, Annika Kurzmann, Jens Theis und Andreas Beckel.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie und meiner Freundin, durch deren uneingeschränkten Rückhalt ein erfolgreiches Studium und die Durchführung dieser Dissertation erst möglich wurden.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig verfasst habe. Ich habe nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet.

Mit der Vorlage dieser Arbeit strebe ich den Grad eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an.

Ich habe weder diese noch eine andere Arbeit in einem weiteren Promotionsverfahren eingereicht.

Ort, Datum, Name